ÜBER EINIGE IMIDAZOLHALTIGE DIAMINE UND AUS IHNEN AUFGEBAUTE POLYAMIDE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Brigitte Carl
aus Berlin

1972

ÜBER EINIGE IMIDAZOLHALTIGE DIAMINE UND AUS IHNEN AUFGEBAUTE POLYAMIDE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Brigitte Carl
aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter : Professor Dr. G. Manecke

2. Gutachter : Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung : 25. April 1972

Tag der Promotion :

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, gilt mein besonderer Dank für den Themenvorschlag, die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes sowie für viele wertvolle Anregungen und hilfreiche Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. B. Krieg danke ich für fruchtbare Ratschläge bei der Darstellung einiger monomerer Ausgangsverbindungen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Aufgabenstellung	6
3.	Darstellung monomerer bifunktioneller Imidazolderivate	1o
3.1	2.4(5)-Diaryl-imidazole	1o
3.1.1	2.4(5)-Diaryl-imidazole mit freier NH-Gruppe	1o
3.1.2	1-methylierte 2.4(5)-Diaryl-imidazole	13
3.1.2.1	Darstellung der p-disubstituierten Verbindungen	13
3.1.2.2	Darstellung der m-disubstituierten Verbindungen	24
3.2	2-Amino-4(5)-aryl-imidazole	25
3.2.1	Synthese der 2-Amino-4(5)-aryl--imidazole	25
3.2.2	Umsetzung von 2-Amino-4(5)-nitrophenyl--imidazolen mit Dicarbonsäuredichloriden und Reduktionsverhalten der Acylierungsprodukte	27
3.3	Versuche zur Darstellung von 4(5)-Amino-2-aryl-imidazolen	31
3.4	Versuche zur Darstellung von Naphthalinodiimidazolen	33
4.	Polykondensationsprodukte von imidazolhaltigen Diaminoverbindungen mit Säuredichloriden	37
4.1	Darstellung der Polyamide	37

4.1.1	Darstellung von Polyamiden mit 2.4(5)-Diaryl-imidazoleinheiten	39
4.1.2	Herstellung von Kondensaten aus 2-Amino-4(5)-aminophenyl-imidazolen	44
4.2	Eigenschaften der hergestellten Polyamide	47
4.2.1	Strukturvergleich mit monomeren Modellverbindungen	47
4.2.2	Löslichkeiten, Viskositäten und Molgewichtsbestimmungsversuche	49
4.2.3	Allgemeine Beschaffenheit der Polyamide	55
4.2.4	Thermisches Verhalten der Polyamide	58
4.3	Versuche zur Herstellung von Polyimiden	66
4.4	Copolykondensationsversuche	69
4.5	Zusammenfassende Betrachtung der Polyamide	72
5.	Experimenteller Teil	78
6.	Zusammenfassung	1o1
7.	Literaturverzeichnis	1o9

1. Einleitung

Die zunehmende Bedeutung von polymeren Verbindungen in der Industrie, der Forschung und im täglichen Leben erfordert eine immer größer werdende Spezialisierung in dieser Stoffklasse. Durch gezielten Einsatz bestimmter monomerer Verbindungen soll erreicht werden, daß im Makromolekül physikalische und chemische Eigenschaften der monomeren Grundkörper zum Teil bestehen bleiben und auf Grund des allgemeinen charakteristischen Verhaltens, das hochmolekularen Stoffen zu eigen sein kann wie z.B. Härte, Festigkeit oder Faser- und Filmbildungsvermögen, praktisch verwertbar werden. Auf diese Weise wird versucht, makromolekulare Stoffe für einen hochspezifischen Anwendungsbereich zu synthetisieren.

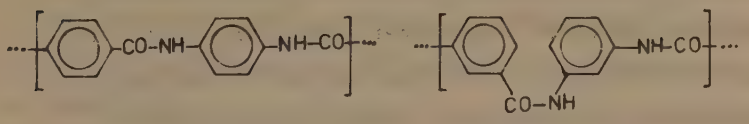
Unter diesen speziellen Polymeren haben in den letzten Jahren Stoffe an Bedeutung gewonnen, die sich durch besondere Thermostabilität auszeichnen. Die chemische Struktur sowie alle Eigenschaften des Makromoleküls wie z.B. Formbeständigkeit oder Elastizität bleiben auch bei höheren Temperaturen erhalten, bzw. die Polymeren sind nach einer Hitzebehandlung unverändert verwertbar. Von besonderem Interesse sind hierbei film- und faserbildende Kunststoffe, die sich technisch leicht zu Produkten verschiedener Anwendungsmöglichkeit verarbeiten lassen.

Die Thermostabilität eines hochmolekularen Stoffes ist von einigen Faktoren abhängig, die in den letzten Jahren auf ihre Wirksamkeit hinsichtlich der Wärmebeständig-

keit eines Polymeren untersucht worden sind [1),2),3),4),5)]. Im allgemeinen ist die Polymerkette um so wärmebeständiger, je weniger labile Angriffspunkte sie aufzeigt und je mehr die Kettenbeweglichkeit durch starre Verknüpfung bzw. Vernetzung der Kettenglieder herabgesetzt ist [1)]. So ist die Thermostabilität bei sog. "Step-Ladder"-Polymeren, z.B. den Polyimiden [6),7),8),9)] oder den Leiterpolymeren, z.B. den Pyrronen [7),10),11),12),13),14)] gewöhnlich höher als bei Polymeren, deren Kettenglieder über einfache Bindungen verknüpft sind [15),16),17)].

Wichtig bei der Darstellung thermostabiler Polymerer ist die Erreichung eines hohen Ordnugsgrades in der Polymerkette. Makromoleküle, deren Hauptkette aus definierten, sich regelmäßig wiederholenden Struktureinheiten aufgebaut ist, zeigen höhere Erweichungs- und Zersetzungspunkte als vergleichbare Polymere mit uneinheitlicher statistischer Kettenstruktur [1),2)]. Je linearer und je weniger beweglich die Polymerenketten vorliegen, desto besser können sie sich durch gegenseitige Anlagerung teilweise unter Ausbildung intermolekularer Bindungen zusätzlich orientieren und stabilisieren [18)]. Die Linearität und Starrheit von Polymerketten ist beim Einbau von Ringen gewährleistet, wobei p-disubstituierte Einheiten eine höhere Temperaturbeständigkeit bewirken als m-Strukturen [19),20),21),22)]. So zeigt z.B. die TGA-Kurve des aus p-Phenylendiamin und Terephthalsäure enstandenen Polyamids 1 in Stickstoff bei etwa 550° die stärkste Gewichtsabnahme, wohingegen sich die entsprechende

m-Verbindung 2 schon bei 400° zu zersetzen beginnt [21].

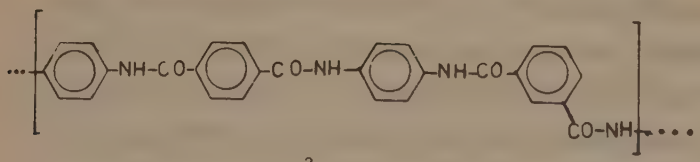


1 2

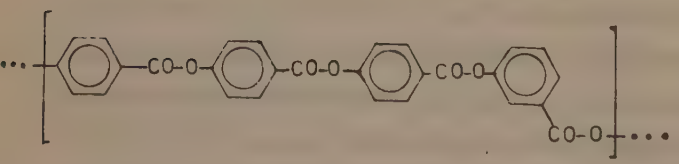
Die für die Herstellung eines thermostabilen Polymeren notwendigen Voraussetzungen stehen jedoch teilweise im Gegensatz zu der gleichzeitig gewünschten Verformbarkeit oder dem Faserbildungsvermögen, Eigenschaften, die das thermostabile Polymere erst zum technisch verwertbaren Kunststoff machen. Starre lineare Ketten aus direkt verknüpften Aromaten oder auch die Leiterpolymeren halten zwar dem thermischen Angriff bei höheren Temperaturen stand, sind jedoch vielfach spröde, hart, brüchig und schwerlöslich, was ihre praktische Anwendung unmöglich macht [2),12),20)]. Durch den Einbau von beweglichen Zwischengliedern wie -CO-NH-, $-CH_2-$, -O-, -S- oder ähnlichen Gruppierungen als Brücken zwischen den linearen Struktureinheiten kann die Flexibilität der Polymerketten und somit die Möglichkeit der Verarbeitung vergrößert werden, wobei die auch für das Faserbildungsvermögen eines Kunststoffes erforderlichen Voraussetzungen, linearer Kettenaufbau und Ordnung der Kettenstruktur, erfüllt sind [2),3)]. Diese Brückenglieder sind jedoch Angriffspunkte erhöhter Empfindlichkeit gegenüber thermischen Zersetzungsprozessen, erniedrigen also Schmelzpunkte und die Thermostabilität der Polymeren.

Da die strukturbedingte Zunahme der Thermostabilität meist zugleich mit einer Abnahme der technischen Verarbeitungsmöglichkeit verbunden ist, muß bei der Herstellung hitzebeständiger Polymerer nach einem Kompromiß gesucht werden.

Es hat sich gezeigt, daß Makromoleküle mit Amidgruppen in dieser Hinsicht teilweise recht befriedigende Eigenschaften besitzen [19),22),23),24)]. Ihre Thermostabilität liegt meist höher als die vergleichbarer Polymerer mit Verknüpfung über -O-, -S- oder -CO-O-Brücken. So zersetzt sich das Polyamid 3 [19)] bei etwa 480°, wohingegen der ähnlich gebaute Polyester 4 [25)] nur bis 385° stabil ist.



3



4

Eine Vielzahl von thermostabilen Polymeren enthält neben Homoaromaten auch Heterocyclen, bzw. besteht nur aus heterocyclischen Bausteinen in der Hauptkette [14),26),27),28),29),30),31)]. Die Verwendung aromatischer Heterocyclen

bietet die Möglichkeit, sich der Vorteile der Aromaten als starre lineare Systeme zu bedienen, darüber hinaus können die Eigenschaften der Heteroatome, wie z.B. intermolekulare Wasserstoffbrückenbildung und Assoziation unter Erhöhung der Thermostabilität ausgenutzt werden. Es sind beispielsweise Polymere mit 2.5-verknüpften 1.3.4-Oxadiazol- [26),32)], Thiadiazol- [17)], Triazol- [27),33),34)] oder Benzimidazoleinheiten [17),31)] bekannt, die in Stickstoff bis über 5oo° stabil sind. Sie erweisen sich gegenüber Polymeren, die nur aus homoaromatischen Ringen aufgebaut sind, meist als besser löslich und als leichter verarbeitbar.

Neben Polymeren, deren Hauptkette ausschließlich aus direkt verknüpften aromatischen und heterocyclischen Einheiten besteht, sind auch über Brücken verknüpfte heterocyclenhaltige Kunststoffe bekannt. Unter diesen zeichnen sich wiederum Polyamide durch besondere Thermostabilität und teilweise gute praktische Verwendbarkeit aus, die heterocyclische neben aromatischen oder aliphatischen Einheiten in regelmäßiger Sequenz enthalten. Geordnete thermostabile Polyamide mit Triazol- [35),36)], Thiazol- [29),35),36),37),38)], Oxadiazol- [29),35),36)] oder Benzimidazolgliedern [36),39),4o)] haben Zersetzungspunkte, die im Bereich zwischen 4oo und 52o° liegen. Durch Assoziation der Polyamidketten über intermolekulare -NH···N-Brücken der Heterocyclenringe kann eine zusätzliche Ordnung erreicht werden, wobei die resultierende Thermostabilität von der Anzahl der Heterocyclen in der Grundeinheit sowie vom Schmelzpunkt des Monomeren beein-

flußt wird. Die Polyamide besitzen zum großen Teil gute Eigenschaften als film- und faserbildende Kunststoffe, was auch auf die sog. "m-Struktur" der in der Hauptkette verknüpften fünfgliedrigen Heterocyclen zurückgeführt wird [3]. Dabei sind sie meist thermostabiler als entsprechende rein aromatische Polyamide.

Der durch Heterocyclen bedingte erhöhte polare Charakter der Polyamidketten kann überdies die Anfärbbarkeit des Polymeren erleichtern sowie dessen elektrostatische Aufladung stark herabsetzen.

2. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollten lineare Polyamide mit dem Heterocyclus Imidazol in der Hauptkette hergestellt und auf ihre thermische Beständigkeit sowie auf ihre Polymereigenschaften hin untersucht werden.

Das Imidazol schien hinsichtlich seiner von anderen Heteroaromaten abweichenden Eigenschaften geeignet. Der monomere unsubstituierte Grundkörper besitzt einen vergleichsweise hohen Schmelzpunkt (F. 90°) [41], der durch Assoziation der freien Iminogruppe über -NH···N-Wasserstoffbrücken zu größeren Molekülverbänden erklärt wird [41),42]. Bei Substitution in 1-Stellung wird dementsprechend, da keine Was-

serstoffbrücken mehr ausgebildet werden können, der Schmelzpunkt solcher Imidazole stark erniedrigt (z.B. 1-Methyl--imidazol, F. -6° [41]).

Es war nun zu erwarten, daß diese zusätzliche Möglichkeit der Assoziation von Imidazolabkömmlingen mit freier Iminogruppe bei der Herstellung von Polyamiden auf deren thermische Beständigkeit günstigen Einfluß haben werde.

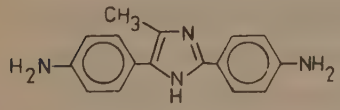
Verschiedene symmetrische und asymmetrische, den Imidazolring bereits enthaltende Diaminoverbindungen sollten mit aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren kondensiert werden. Durch den Einsatz entsprechender Diamine und Dicarbonsäuren sollte einerseits der Einfluß von m- und p-disubstituierten Aromaten bzw. von aliphatischen Einheiten auf die Eigenschaften der Polyamide untersucht werden, andererseits durch Verwendung von N-substituierten Imidazolderivaten sowie Imidazolen mit freier Iminogruppe geprüft werden, welchen Einfluß zusätzliche intermolekulare Bindungen auf die Thermostabilität der Polyamide haben.

Weiterhin waren Polyamide mit einer verschiedenen Anzahl von Imidazolringen in der Grundeinheit geplant, da mit einer verstärkten Assoziation der Ketten eine Zunahme der Thermostabilität zu erwarten war. Dazu war die Polykondensation mit asymmetrischen Imidazolverbindungen vorgesehen.

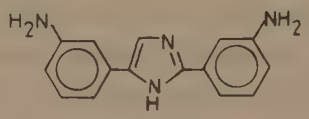
Neben der Herstellung von einheitlichen Polyamiden unter ausschließlicher Verwendung der besagten Diaminoverbindungen sollte versucht werden, Copolyamide durch Verschneiden dieser heterocyclischen Kondensate mit leicht zu-

gänglichen Polyamiden wie Nylon und dergl. zu erhalten. Es war zu vermuten, daß die Beständigkeit bei höheren Temperaturen oder die Anfärbbarkeit bezüglich saurer Farbstoffe bei solchen Copolyamiden im Vergleich zu unverschnittenem Nylon z.B. verbessert würde.

Von den zur Polykondensation einzusetzenden Diaminoverbindungen waren das 2.4(5)-Bis-(p-amino-phenyl)-5(4)-imidazol (5) sowie das 2.4(5)-Bis-(m-amino-phenyl)-imidazol (6) bereits synthetisiert worden [43].

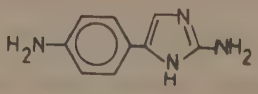


5



6

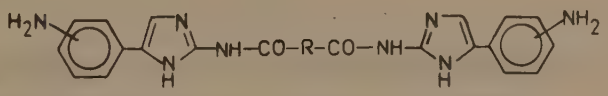
Darüber hinaus sollten die entsprechenden, am Imidazol N-methylierten Verbindungen hergestellt werden. Außerdem waren Diaminoverbindungen von Interesse, die eine der beiden Aminogruppen am heterocyclischen Kern enthalten. Von diesen "asymmetrischen" Diaminen ist das 2-Amino-4(5)-p-amino-phenyl-imidazol (7) bekannt [44].



7

Bei Polykondensationen mit Diaminoverbindungen vom Typ 7 war jedoch die Bildung unregelmäßig aufgebauter Polyamide zu erwarten, wodurch die Ordnung der Polymerkette er-

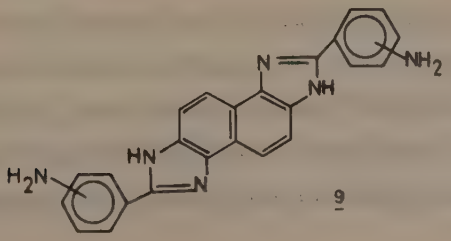
heblich gestört würde und dessen Folge eine Abnahme der Thermostabilität wäre. Aus diesem Grunde sollte zudem versucht werden, symmetrische mehrkernige Amidbausteine vom Typ 8 herzustellen, die das 2-Amino-4(5)-p-amino-phenyl-imidazol sowie präformierte Amidbindungen enthalten, und diese zu regelmäßig aufgebauten Polyamiden zu kondensieren.



8

Die Kettensequenz der Polyamide aus den Diphenylimidazolen des Typs 5 oder 6 ist streng genommen ebenfalls unregelmäßig, was auf die Asymmetrie des 2.4(5)-disubstituierten Imidazolkerns zurückzuführen ist. Jedoch dürfte auf Grund der Struktur der Monomereinheit -φ-Het-φ- (φ = Phenyl, Het= Heterocyclus) der Einfluß der hier nur geringfügig gestörten Ordnung des Polymeren auf dessen Eigenschaften kaum wirksam werden.

Von Interesse waren ferner neue symmetrische, aromatenkondensierte Imidazolsysteme mit zwei Aminogruppen. So war beispielsweise die Synthese der Verbindungen vom Typ 9 geplant.



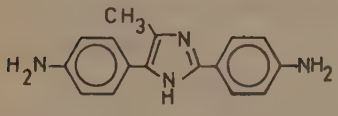
9

3. Darstellung monomerer bifunktioneller Imidazolderivate

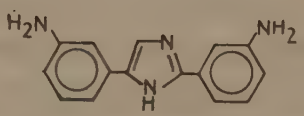
3.1 2.4(5)-Diaryl-imidazole

3.1.1 2.4(5)-Diaryl-imidazole mit freier NH-Gruppe

Die Diaminoverbindungen 5 und 6 als Reaktionspartner für die Herstellung linearer Polyamide waren bereits synthetisiert worden [43].



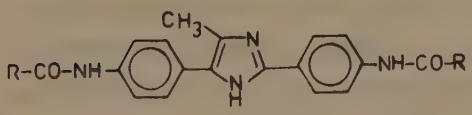
5



6

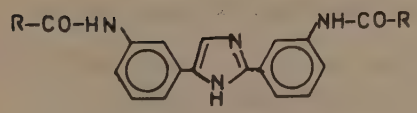
Da beide Verbindungen neben den zwei primären Aminogruppen eine Iminogruppierung im Imidazolkern enthalten, war es erforderlich, deren Reaktivität bezüglich der Umsetzung mit Carbonsäurederivaten zu untersuchen. Bei zusätzlicher Beteiligung dieser NH-Gruppe an der Kondensation bei der Umsetzung mit Dicarbonsäureverbindungen zu Polyamiden war ein unübersichtlicher Reaktionsverlauf unter Bildung von vernetzten und unregelmäßig gebauten kurzkettigen Produkten zu erwarten. Für die Herstellung linearer Polyamide mußte die Beteiligung dieser dritten funktionellen Gruppe eindeutig ausgeschlossen werden. Zur Prüfung ihres

Reaktionsverhaltens wurden die Diaminoverbindungen 5 und 6 in die Acylderivate 1o-13 übergeführt und diese als Modellverbindungen von Polyamiden auf ihre Struktur hin untersucht.



10 R: $-CH_3$

11 R: $-C_6H_5$



12 R: $-CH_3$

13 R: $-C_6H_5$

Aus den durch Analysen und Spektren erhaltenen Ergebnissen konnte dann auf ein entsprechendes Verhalten der Diaminoverbindungen bei der Polykondensation geschlossen werden.

Die in Acetanhydrid unter Zusatz von Na-Acetat acetylierten Produkte 1o und 12 wurden nach Zersetzung der Reaktionslösung mit Wasser isoliert.

Die Umsetzung mit Benzoylchlorid wurde nach Art einer SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion durchgeführt. Dieser Reaktionsverlauf schien auch in Bezug auf die Stabilität des Imidazolringes interessant. Es ist bekannt, daß einige Imidazole bei der Reaktion mit Benzoylchlorid Ringaufspaltung zwischen 1- und 2-Stellung erleiden [45]. Phenylsubstituierte Imid-

azole haben sich jedoch in der Regel als stabil erwiesen und unter Bildung der entsprechenden Benzoylderivate reagiert [45].

Die Derivate 1o-13 waren verhältnismäßig schwer löslich und hydrolyseunempfindlich. Letztere Eigenschaft konnte bereits als Hinweis auf die ausschließliche Acylierung der primären Aminogruppen dienen. Bekanntlich werden N-Acyl-imidazole in der Peptidchemie als bequeme leicht reagierende Acylierungsmittel eingesetzt [46]. Sie sind einerseits sehr hydrolyseempfindlich, vermögen aber auch andererseits in wasserfreiem Medium als Transacylierungsmittel zu reagieren [47].

Die Elementaranalysen der erhaltenen Acylderivate 1o-13 bestätigten zunächst das Vorliegen von diacylierten Verbindungen. Die Massenspektren zeigten in allen Fällen als Peak mit der höchsten Massenzahl den M^+-Peak der entsprechenden Diacylderivate. Daneben traten bei den Acetylverbindungen als nächsthöhere Massenzahlen Peaks bei M-42 bzw. M-84 auf (Abspaltung eines bzw. zweier $CO-CH_2$-Bruchstücke [48]). In den Massenspektren der Benzoylderivate waren entsprechend M-1o5- und M-21o-Fragmente anzutreffen, die durch Abspaltung von einem und zwei Benzoylkationen entstanden sind.

In den IR-Spektren (s. Abb. 2a und 4a, Kap. 4.2.1) waren die für Aryl-imidazole charakteristischen Banden zwischen 16oo und 144o cm^{-1} zu finden [49]. Alle Verbindungen zeigten weiterhin die breiten Banden der NH-Valenzschwing-

ungen zwischen 3ooo und 2ooo cm^{-1}. Sie sind durch die Assoziation der Imidazolkerne bedingt, die nur bei freier Iminogruppe erfolgen kann. Bei 167o cm^{-1} traten jeweils die CO-NH-Banden auf.

Schließlich konnte im NMR-Spektrum eindeutig die freie NH-Gruppe des Imidazolkerns nachgewiesen werden. Das Spektrum von 1o zeigte Signale bei δ = 7,5-8,1 (8H = Aromatenprotonen), δ = 2,1 (6H = Protonen der beiden Acetylgruppen), δ = 4,7-5,4 (5H = 3 Protonen der C-4(5)-Methylgruppe am Imidazolkern + 2 Protonen der beiden Amidgruppen, die mit D_2O austauschbar sind) und bei δ = 9,6-1o,o (1H = Proton der Iminogruppe des Imidazolkerns, mit D_2O austauschbar).

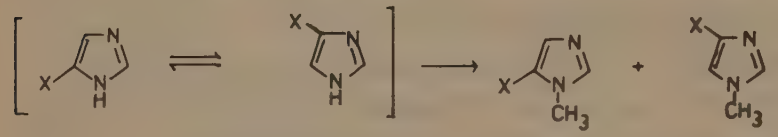
Zusammenfassend kann man auf Grund dieser Ergebnisse wohl annehmen, daß bei der Acylierung der 2.4(5)-Bis-aminophenyl-imidazole lediglich Diacylaminoimidazole entstehen.

3.1.2 1-methylierte 2.4(5)-Diaryl-imidazole

3.1.2.1 Darstellung der p-disubstituierten Verbindungen

Es ist bekannt, daß sich in 4- bzw. 5-Stellung substituierte Imidazole bei Reaktionen an der freien NH-Gruppe wie ein Tautomerengemisch zweier möglicher Formen verhalten [5o]. Bei der N-Methylierung von 4(5)-substituierten

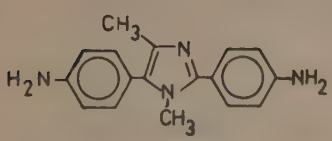
Imidazolen (14) entstehen grundsätzlich zwei Isomere 15 und 16, wobei der jeweilige Anteil von der Art des Substituenten X sowie der Methylierungsmethode abhängt. Unter bestimmten Bedingungen bildet sich in einigen Fällen sogar nur ein Isomeres in reiner Form.



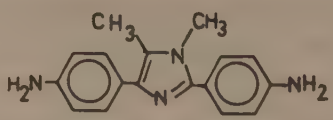
14 15 16

So reagiert das Imidazol 14 (X: $-NO_2$) mit Dimethylsulfat überwiegend zu dem 1.5-Isomeren 15 (X: $-NO_2$) mit geringer Beimengung von 16 (X: $-NO_2$) [51], wohingegen bei Umsetzung des Ag-Salzes von 14 (X: $-NO_2$) mit Methyljodid ausschließlich das 1.4-Isomere 16 (X: $-NO_2$) entsteht [52]. Letztere Methode lieferte, soweit sie bislang angewendet wurde, stets ein einheitliches Isomeres [50].

Zur Herstellung des gewünschten N-Methyl-imidazols 17/18 waren zwei Wege bei Einsatz bereits hergestellter Vor-



17

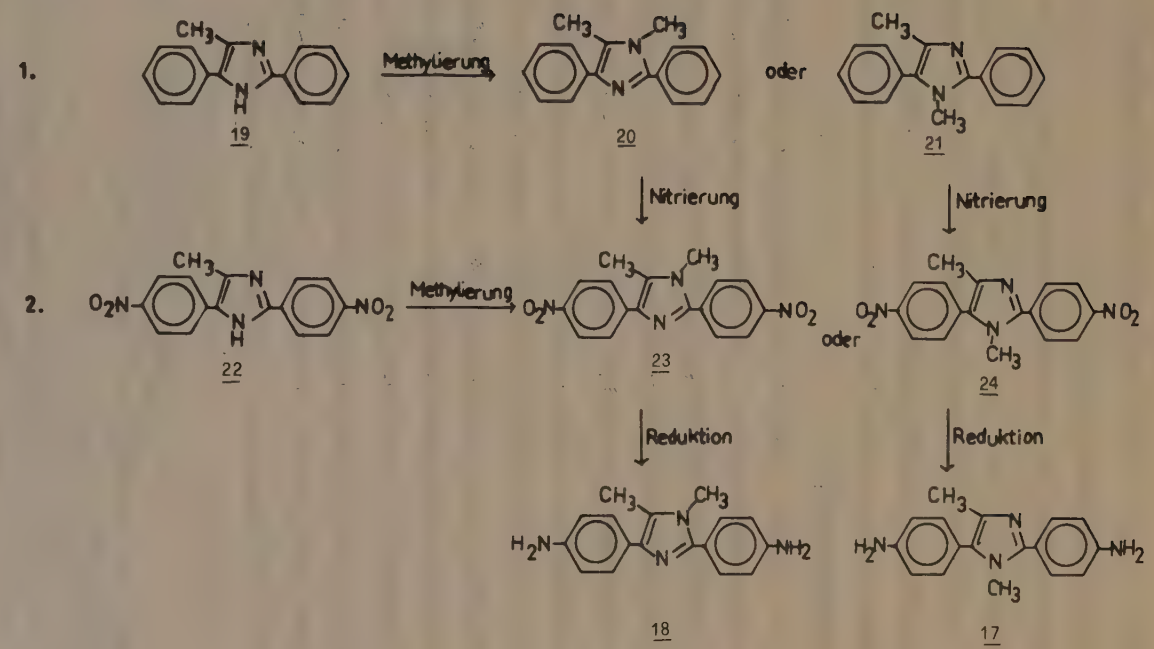


18

stufen möglich (Reaktionsschema 1) :

1. N-Methylierung des unsubstituierten Diphenyl-methyl-

Reaktionsschema 1 :

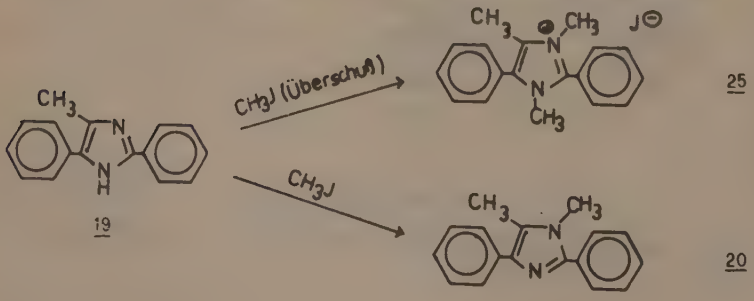


-imidazols 19, Nitrierung und anschließende Reduktion zu der Diaminoverbindung 17/18.
2. N-Methylierung der Dinitroverbindung 22 zu 23/24 und Reduktion wie Weg 1.

Nach Vorversuchen erwies sich Weg 1 insofern als günstiger, weil das unsubstituierte Diphenylimidazol 19 bequemer zugänglich und sehr viel leichter löslich ist als die Dinitroverbindung 22.

Bei Methylierungsvorversuchen mit Dimethylsulfat konnte nur ein Substanzgemisch aus unumgesetztem Ausgangsprodukt und uneinheitlichen Methylierungsprodukten isoliert werden.

Als Methylierungsmethode wurde deshalb die Ag-Salz-CH_3J-Methylierung im Hinblick auf die eventuelle Bildung eines einheitlichen Isomeren gewählt [52]. Aus einer Lösung des Imidazols 19 in DMF/NH_3 konnte durch Umsetzen mit der äquivalenten Menge ammoniakalischer $AgNO_3$-Lösung das Ag-Salz ausgefällt werden. Nach Entfernen des Wassers durch azeotrope Destillation mit Benzol wurde dieses Salz in Benzol-Suspension mit Methyljodid umgesetzt. Bei der Reaktion mit überschüssigem Methyljodid bildete sich jedoch nicht die Mono--N-methylverbindung 2o sondern das Imidazoliumsalz 25.



Die gewünschte Bildung des N-Methyl-imidazols 2o trat nur bei Einsatz der äquivalenten Menge an Methyljodid ein.

Durch Elementaranalysen konnten die Verbindungen 2o und 25 identifiziert werden. Die IR-Spektren zeigten keine NH-Valenzschwingungen zwischen 3100 und 2500 cm^{-1}, wie sie für Imidazole mit freier Iminogruppe charakteristisch sind. Bei 2920 cm^{-1} trat eine Bande für die $N-CH_3$-Valenzschwingung auf, und zwischen 1600 und 1470 cm^{-1} waren die Banden eines Aryl-imidazolsystems vorhanden.

Das Massenspektrum von 2o zeigte als höchsten Massenpeak den Molpeak M^+ = 248 sowie ain nächsthöheres Fragment M^+- 14, das durch Abspaltung eines CH_2-Bruchstückes entstanden sein könnte und charakteristischerweise bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Derivaten des N-Methyl-imidazols zu finden war. Die entsprechenden Imidazole mit freier Iminogruppe, die in 4(5)-Stellung ebenfalls eine Methylgruppe besitzen, zeigten diese Bruchstückbildung in keinem Fall. Hingegen trat diese Fragmentierung bei N-methylierten Imidazolen, die keine weitere Methylgruppe im Molekül enthalten, ebenfalls auf (Kap. 3.1.2.2).

Für das Imidazoliumsalz 25 wurde ein mit dem von 2o identisches Massenspektrum erhalten. Die Massenzahl für das Trimethylimidazoliumion war nicht erkennbar.

Bei der N-Methylierung des Ag-Salzes von 19 mit Methyljodid hatte sich von Verunreinigungen abgesehen nur eines der beiden möglichen Isomeren 2o/21 gebildet. Die Substanz war chromatographisch und NMR-spektroskopisch einheit-

lich. Um zu entscheiden, ob das Isomere 2o oder 21 entstanden war, wurden weitere Kernresonanzuntersuchungen durchgeführt +).

Es ist bekannt, daß die Absorptionen bestimmter Protonen in Molekülen, die mit Lanthaniden Metallkomplexe bilden können, bei dieser Komplexbildung zu niedrigeren Feldstärken verschoben werden [53),54)]. Die auftretende Verschiebung hängt dabei von der Entfernung des Liganden zum Zentralatom sowie vom Ausmaß der Komplexbildung ab.

Es wurde versucht, dieses Phänomen zur Strukturaufklärung des Imidazolderivates 2o/21 auszunutzen. Der Imidazolring sollte mit dem freien Elektronenpaar am N-3-Atom zur Komplexbildung befähigt sein.

Je kleiner der Abstand Proton-Zentralatom im Komplex ist, desto größer wird der Betrag der Verschiebung zu niedriger Feldstärke. In erster Näherung gilt für diese Abhängigkeit folgende Beziehung [53)]:

$$\delta_i - \delta_i^o = \Delta\,\delta_i \sim \frac{1}{r_i^3}$$

δ_i = chem. Verschiebung eines Protons i im Lanthanidenkomplex

δ_i^o = chem. Verschiebung eines Protons i der reinen Substanz

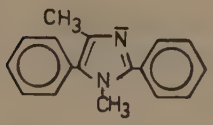
r_i = Abstand des Protons i zum Zentralatom des Komplexes

+) Für die Anfertigung und Auswertung der Lanthaniden-Komplex-NMR-Spektren möchte ich Herrn Diplom-Chemiker K.Roth meinen Dank aussprechen.

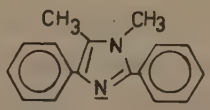
Man verwendet als Komplexbildner vorzugsweise Eu-Salze.

Für das N-Methyl-imidazolderivat 2o/21 war eine Abhängigkeit der Protonensignale der beiden Methylgruppen, die als diskrete, deutlich unterscheidbare Banden im NMR--Spektrum erscheinen, von der Komplexbildung zu erwarten.

Beim 1.4-Dimethyl-isomeren 21 müßte die chemische



21



20

Verschiebung der N-Methyl- sowie der C-4-Methyl-protonen im Komplex unterschiedlich sein, da hier der Abstand der C-Methylgruppe zum N-3-Atom des Imidazols und damit auch zum Zentralatom des Komplexes kleiner ist als der der N-Methylgruppe. Hingegen war eine Verschiebung der beiden Methylprotonensignale in entsprechend gleicher Größenordnung bei der 1.5-Dimethylverbindung 2o zu erwarten, da hier etwa gleiche Entfernung zum Zentralatom im Komplex vorliegt.

Die Befähigung des Imidazolisomeren zur Komplexbildung erwies sich auf Grund der sperrigen Substituenten als sehr gering. So wurde bei Verwendung des Europiumsalzes $Eu(DPM)_3$ [55), +)] auch bei hohen Salzkonzentrationen keine Veränderung der Methylprotonensignale beobachtet, was auf

---

+) DPM = Dipivaloylmethan, $(CH_3)_3C\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C(CH_3)_3$

ein Ausbleiben von Komplexbildungen hindeutet. Erst mit dem Europiumsalz $Eu(fod)_3$ [56),+)] trat die gewünschte Verschiebung der Signale mit zunehmender Konzentration des Komplexes ein.

Es wurden ein NMR-Spektrum des reinen Imidazolisomeren und vier Spektren des Imidazols unter Zusatz von $Eu(fod)_3$ mit zunehmender Konzentration bis zur Sättigung in $CDCl_3$ aufgenommen und jeweils die Signale der $C\text{-}CH_3$- und der $N\text{-}CH_3$--Protonen ermittelt (Tabelle 1).

Tabelle 1 : Chemische Verschiebungen der Methyl-protonensignale von 2o bei Komplexbildung mit $Eu(fod)_3$

Zusatz v. $Eu(fod)_3$	Verschiebung d. $C\text{-}CH_3$-Protonen (Hz)	Verschiebung d. $N\text{-}CH_3$-Protonen (Hz)
o	148	218
1	192	272
2	215	299
3	229	316
4	238	327

Zur Auswertung dieser Ergebnisse kann eine einfache Beziehung zwischen den chemischen Verschiebungen der beiden Protonenarten angewandt werden, die nur Gültigkeit hat, wenn bei der Komplexbildung lediglich eine Komplexsorte entsteht, bzw. die im Fall guter Resultate die Bildung nur einer Komplexart be-

---

+) fod = 1.1.1.2.2.3.3-Heptafluor-7.7-dimethyl-octandion-(4.6)
$CF_3\text{-}CF_2\text{-}CF_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C(CH_3)_3$

stätigt [57]. Man trägt die Verschiebung des einen Protons als Funktion der Verschiebung des anderen auf und vergleicht für den Fall, daß sich eine Gerade ergibt (Voraussetzung für die Gültigkeit der Beziehung), deren Steigung mit der Steigung einer Standardgeraden. Diese ergibt sich durch Auftragen der Protonenresonanzverschiebungen einer der beiden Protonenarten gegen sich selbst. Für das Verhältnis der Steigungen beider Geraden gilt:

$$\frac{m_1}{m_{St}} \cong \frac{r_{St}^3}{r_1^3}$$

m_{St} = Steigung d. Standardgeraden
m_1 = Steigung d. Vergleichsgeraden
r_{St} = Abstand d. Protonen d. Standardgeraden v. Zentralatom
r_1 = Abstand d. Protonen 1 v. Zentralatom

Aus dem Vergleich der Steigungen kann somit auf das Verhältnis der Abstände beider Protonenarten vom Zentralatom geschlossen werden.

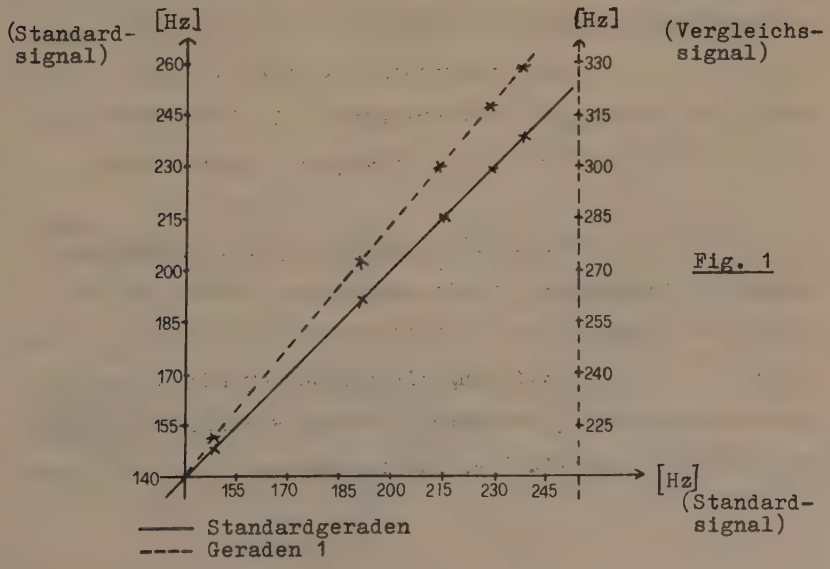


Fig. 1

Das Steigungsverhältnis der Geraden für das Imidazolisomere ergibt (Fig. 1) :

$$\frac{m_1}{m_{St}} = \frac{1,21}{1} \quad \text{, daraus folgt:} \quad \frac{r_{St}}{r_1} = \frac{1,066}{1}$$

Der Abstand r_{St} ist somit etwa 6% größer als r_1; das heißt, die Entfernung der N- und C-Methylgruppen vom N-3-Atom des Imidazolkerns ist nahezu gleich groß. Es kann also nur das 1.5-Dimethyl-isomere 2o vorliegen. Die Differenz von 6% läßt sich durch die etwas unterschiedlichen Abstände C-5/C-4/N-3 bei der C-Methylgruppe und N-1/C-2/N-3 bei der N-Methylgruppe im Imidazolringsystem erklären.

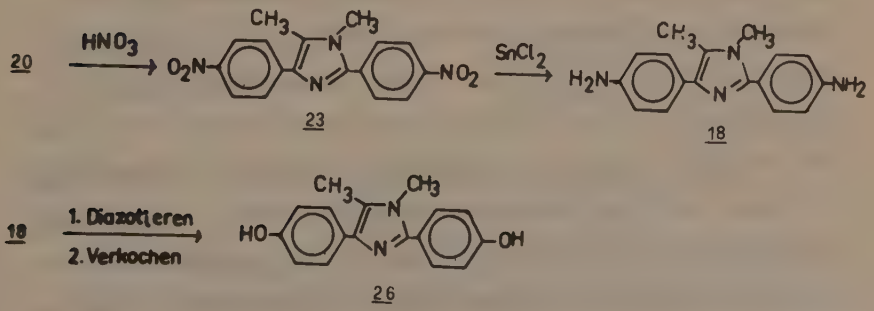
Verständlich wird dieses Ergebnis ebenfalls, wenn man das 4-Methyl-2.5-diphenyl-imidazol-tautomere von 19 im Modell betrachtet. Die beiden großräumigen Phenylkerne wirken hier im gleichen Ausmaß hindernd auf eine Substitution der NH-Gruppe, wohingegen in der 5-Methyl-2.4-diphenyl-imidazol-tautomerenform von 19 diese Substitution weniger erschwert scheint, sodaß eine Bildung der nachgewiesenen 1.5-Dimethyl-form 2o auch aus sterischen Gründen erleichtert erfolgen kann.

Um vom N-methylierten Imidazol 2o zur Diaminoverbindung 18 zu gelangen, wurde analog der Herstellung des 2.4(5)-Bis-(p-amino-phenyl)-5(4)-methyl-imidazols (5) verfahren [43]. Durch Nitrierung mit rauchender HNO_3 wurde die Dinitroverbindung 23 dargestellt, deren Reduktion mit $SnCl_2$ das Diamin 18 lieferte (s. Reaktionsschema 1_a, S. 23). Im

Gegensatz zur nicht N-methylierten Verbindung 5 konnte die Diaminoverbindung 18 direkt durch alkalische Zersetzung des bei der Reduktion anfallenden Zinndoppelsalzes isoliert werden und erwies sich als weniger oxydationsempfindlich als jene.

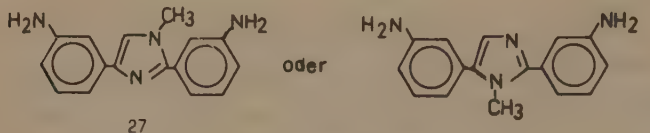
Diazotieren und anschließendes Verkochen der Diaminoverbindung 18 führte zum Bis-hydroxyphenyl-imidazol 26, das ebenfalls als freie Imidazolbase beständig ist. Die Verbindungen 18, 23 und 26 wurden mit Hilfe von Elementaranalysen, IR-Spektren, Massenspektren und Derivaten in Form von Acylverbindungen und Pikraten gesichert. Bei den Massenspektren konnte der Peak höchster Massenzahl als Molpeak zugeordnet werden, daneben trat wiederum ein Peak der Massenzahl M^+-14 auf. Lediglich im Fall der Dihydroxyverbindung 26 wurde nur der M^+-14 -Peak gefunden, obwohl Analyse, IR-Spektrum und die Beständigkeit der freien Base eindeutig für die N-Methylverbindung sprechen.

Reaktionsschema 1_a :



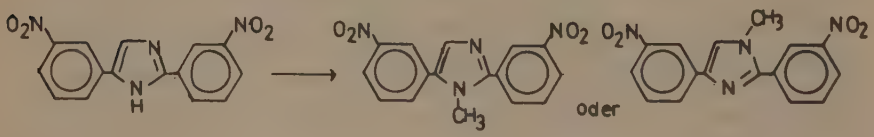
3.1.2.2 Darstellung der m-disubstituierten Verbindungen

Zur Herstellung des N-methylierten 2.4(5)-Bis-
-(m-amino-phenyl)-imidazols 27/28



27 28

konnte nur Weg 2 (Reaktionsschema 1, S. 15) eingeschlagen werden: N-Methylierung des Ag-Salzes der Dinitroverbindung 29 zu 30/31 und Reduktion zu 27/28.



29 30 31

30/31 Reduktion 27/28

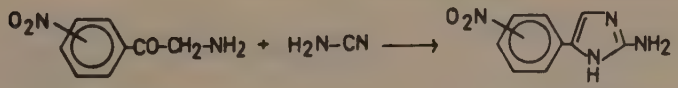
Beim Aufarbeiten des methylierten Rohproduktes wurden nur etwa 30% eines N-Methyl-imidazolderivates neben unumgesetztem Ausgangsprodukt isoliert. Chromatographisch war die gebildete Verbindung einheitlich. Es war nicht möglich zu klären, ob die 2.4-Diaryl-Verbindung 27 oder das 2.5-Isomere 28 vorliegt. Auf Grund der schlechten Löslichkeit und der kaum unterscheidbaren NMR-Signale versagte hier die NMR-spektroskopische Untersuchung mittels eines Eu-Komplexes. Es ist

jedoch zu vermuten, daß auch hier analog der N-Methylierung des 2.4(5)-Diphenyl-5(4)-methyl-imidazols (19) das 2.4-Bis--(m-nitro-phenyl)-1-methyl-imidazol (31) entstanden ist, dessen Reduktion das Diamin 27 geliefert hat.

3.2 2-Amino-4(5)-aryl-imidazole

3.2.1 Synthese der 2-Amino-4(5)-aryl-imidazole

Zur Darstellung von unsymmetrischen bifunktionellen imidazolhaltigen Verbindungen wurde ein Syntheseweg analog einer Ringschlußreaktion zum 2-Amino-4(5)-phenyl-imidazol durchgeführt [58]. Die Kondensation der α-Aminoketone 32 bzw. 33 mit Cyanamid in wäßriger Lösung bei pH 4.5 führte zu den 2-Amino-4(5)-nitrophenyl-imidazolen 34 bzw. 35.



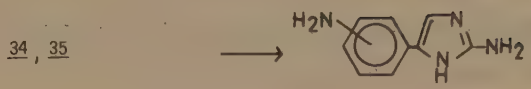
32: p-NO_2-Verb. 34: p-NO_2-Verb.

33: m-NO_2-Verb. 35: m-NO_2-Verb.

Analysen und Spektren bestätigten das Vorliegen beider Imidazole.

Die Reduktion der Nitrophenyl-imidazole 34 und 35 mit $SnCl_2$ in HCl-saurer Lösung lieferte die entsprechenden

Diaminoverbindungen 36 und 37.

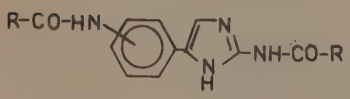


36: p-NH_2-Verb.

37: m-NH_2-Verb.

Die als Zinndoppelsalze anfallenden Substanzen wurden hier schonend mit H_2S zersetzt, da die direkte alkalische Aufarbeitung zur Zersetzung der 2-Amino-imidazole führte. Das auf diese Weise gebildete 2-Amino-4(5)-p-aminophenyl-imidazol (36) erwies sich als identisch mit der bereits von PYMAN [44] durch Benzidinumlagerung des 2-Benzolazo-imidazols erhaltenen Verbindung.

Die beiden 2-Amino-4(5)-aminophenyl-imidazole 36 und 37 reagierten mit Acetanhydrid zu Diacetylprodukten (38 und 39) bzw. lieferten mit Benzoylchlorid Dibenzoylderivate (39 und 41). Die Diacetylverbindung 38 ist ebenfalls bereits hergestellt worden [44].



38: p-NH_2-Verb. R: $-CH_3$

39: " R:

40: m-NH_2-Verb. R: $-CH_3$

41: " R:

Analysen und Spektren bestätigten das Vorliegen von Diacylverbindungen. Da weiterhin die Produkte unter normalen Be-

dingungen nicht hydrolyseempfindlich sind, kann geschlossen werden, daß wohl auch hier kein an der Imidazoliminogruppe acyliertes Produkt vorliegt.

Auf Grund von Untersuchungen der chemischen Eigenschaften von 2-Amino-imidazolen ist jedoch bekannt, daß diese sich nicht in allen Fällen wie echte aromatische Amine verhalten [44),59),6o)]. Es muß vielmehr in gewissem Maße eine Tautomerie mit der "Amidingruppierung" des Imidazols in Betracht gezogen werden.

$\underline{42}_a$ $\underline{42}_b$

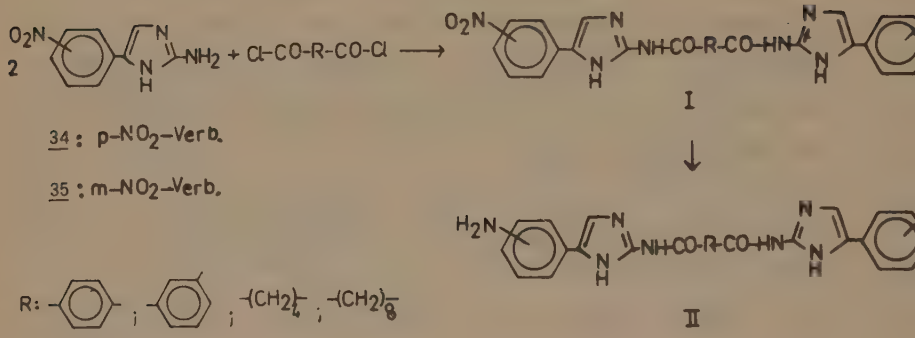
So konnte COBURN [61)] zeigen, daß bei der Umsetzung mit Pikrylchlorid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen stets nur die tautomere Form $\underline{42}_b$ reagiert. Nach neueren Untersuchungen [62)] sind entgegen der Meinung älterer Autoren [44), 59),6o)] auch Diazotierung und Kupplung möglich, woraus auf das überwiegende Vorliegen der 2-Aminoform $\underline{42}_a$ geschlossen wird.

3.2.2 Umsetzung von 2-Amino-4(5)-nitrophenyl-imidazolen mit Dicarbonsäuredichloriden und Reduktionsverhalten der Acylierungsprodukte

Um symmetrische Diaminoverbindungen mit 2-Amino-

imidazoleinheiten darzustellen, war folgender Reaktionsweg geplant (Reaktionsschema 2):

Reaktionsschema 2 :



Die 4(5)-Nitrophenyl-2-amino-imidazole 34 und 35 sollten mit Säuredichloriden kondensiert werden, wobei nach anschließender Reduktion der Dinitroverbindungen I die symmetrischen Diamine vom Typ II resultieren sollten.

Die Kondensation der Nitroverbindungen 34 bzw. 35 mit verschiedenen Säuredichloriden im Verhältnis 2:1 wurde bei Raumtemperatur in Dimethylacetamid unter Zusatz von zwei Äquivalenten Triäthylamin als Säurefänger durchgeführt.

Die entstandenen Dinitroverbindungen I (43-50, Tabelle 2) wurden als hell-bis orangegelbe, hochschmelzende feinkristalline Produkte isoliert, die nur in hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylacetamid oder Dimethylformamid löslich waren.

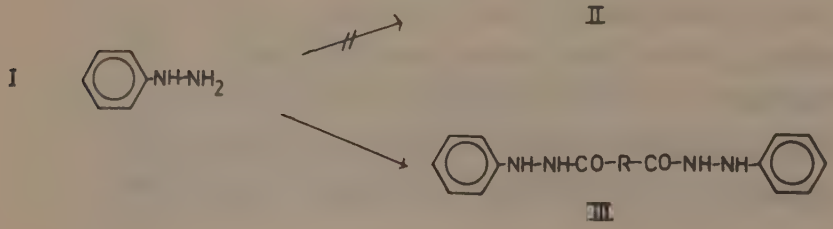
Tabelle 2 :

NO_2-Verb.	R	I	SF		C	H	N	F.(°)
34		43	$C_{26}H_{18}N_8O_6$ (538,49)	ber.	57,99	3,37	2o,81	
				gef.	58,27	3,37	2o,65	> 33o
34		44	$C_{26}H_{18}N_8O_6$ (538,49)	ber.	57,99	3,37	2o,81	
				gef.	57,33	3,41	18,o4	25o-4
34	$-(CH_2)_4-$	45	$C_{24}H_{22}N_8O_6$ (518,o4)	ber.	55,6o	4,28	21,61	
				gef.	55,23	4,43	21,91	265-7o
34	$-(CH_2)_8-$	46	$C_{28}H_{3o}N_8O_6$ (574,61)	ber.	58,53	5,26	19,5o	
				gef.	58,54	5,67	18,38	22o-25
35		47	$C_{26}H_{18}N_8O_6$ (538,49)	ber.	57,99	3,37	2o,81	
				gef.	57,74	3,18	2o,85	28o-5
35		48	$C_{26}H_{18}N_8O_6$ (538,49)	ber.	57,99	3,37	2o,81	
				gef.	58,31	3,53	2o,19	255-6
35	$-(CH_2)_4-$	49	$C_{24}H_{22}N_8O_6$ (518.o4)	ber.	55,6o	4,28	21,61	
				gef.	55,55	4,35	21,38	255-6o
35	$-(CH_2)_8-$	5o	$C_{28}H_{3o}N_8O_6$ (574,61)	ber.	58,53	5,26	19,5o	
				gef	58,31	5,28	18,96	

Die Analysen stimmten mit den für das 2:1-Kondensat berechneten Werten überein. Die IR-Spektren zeigten außer den für die Nitrophenylimidazole 34 und 35 charakteristischen Banden zusätzlich die Amidabsorption bei 17oo-172o cm^{-1}. Im Massenspektrum jedoch waren keine Massenzahlen für M^+ erkennbar. Als höchster Massenpeak trat ein Fragment bei 2o4 auf, das dem Molgewicht des 2-Amino-nitrophenyl-imidazols entspricht, das als Baustein im Molekül enthalten ist.

Zur Reduktion der Dinitroverbindungen 43-5o waren nur solche Methoden geeignet, die ohne Aufspaltung der Säureamidbindungen verlaufen. Die herkömmlichen Reduktionsverfahren [63] mit $SnCl_2$/HCl, Zn/Eisessig und dergl. lieferten Spaltprodukte, die nicht weiter untersucht wurden. Bei der katalytischen Hydrierung von 47 in Dimethylformamid/Eisessig mit Pt, die nur unter sehr langsamer Wasserstoffaufnahme verlief, entstand ein uneinheitliches gelbgraues Produkt, das zwischen 21o und 25o° schmolz. Im IR-Spektrum trat die charakteristische Amidbande bei etwa 17oo cm^{-1} nicht mehr auf. Weiterhin wurden bei der Hydrierung über 12o% der zur Reduktion der beiden Nitrogruppen berechneten Wasserstoffmenge verbraucht, sodaß wohl auch bei dieser Reduktionsmethode noch andere Reaktionen im Molekül eingetreten sein dürften.

Die von BREDERECK [64] angewandte Reduktion von Peptidgruppen enthaltenden Nitroverbindungen mit Phenylhydrazin schien hingegen zunächst für die Dinitroverbindungen I schonend genug zu sein. Es zeigte sich jedoch, daß auch diese Reduktion unter Spaltung der CO-NH-Bindungen verlief. So konnten aus dem Reaktionsgemisch nur die entsprechenden Carbonsäurebisphenylhydrazide III isoliert werden.



Dies konnte durch Analysen und Massenspektren bewiesen werden. Es zeigte sich weiterhin darin, daß aus den mit dem gleichen Säuredichlorid kondensierten m- und p-substituierten Dinitroverbindungen I bei der Umsetzung mit Phenylhydrazin jeweils identische Bisphenylhydrazide III gebildet wurden.

Die Spaltung des Moleküls einer Dinitroverbindung I an der CO-NH-Gruppe, die auch bei schonender Reduktion eintrat, sowie die Tatsache, daß sich im Massenspektrum nicht die entsprechenden Molpeaks sondern lediglich Bruchstücke finden lassen, die durch Lösen der Amidbindung entstanden sein müssen, deuten darauf hin, daß doch die besondere Struktur des 2-Amino-imidazols eine erhöhte Instabilität der CO-NH-Bindung bei den Dinitroprodukten I bewirken könnte.

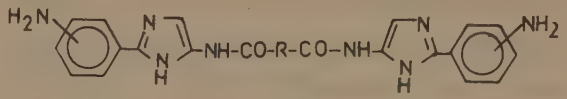
Aus diesem Grunde wurden weitere Reduktionsversuche mit diesen Verbindungen nicht durchgeführt.

3.3 Versuche zur Darstellung von 4(5)-Amino-2-aryl--imidazolen

Die 4(5)-Amino-imidazole verhalten sich im Gegensatz zu den 2-Amino-imidazolen bei allen Reaktionen wie echte aromatische Amine [65].

Bei einer den 2-Amino-4(5)nitrophenyl-imidazolen analogen Umsetzung zu symmetrischen Diaminoverbindungen

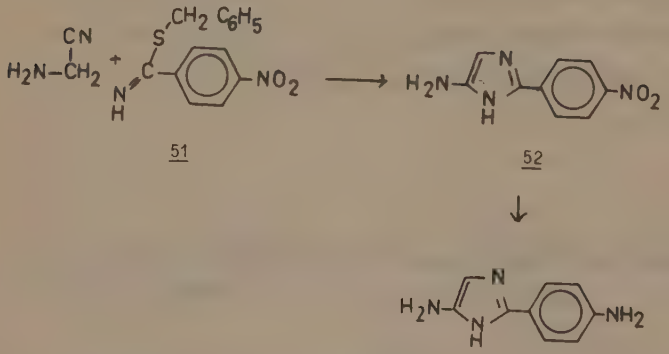
des Typs IV war deshalb eine größere Stabilität der Amidbindungen unter Reduktionsbedingungen zu erwarten.



IV

Analog zur Darstellung von 2.5(4)-disubstituierten 4(5)-Amino-imidazolen [66] sollte das bislang unbekannte 4(5)-Amino-2-p-nitrophenyl-imidazol (52) sowie dessen Reduktionsprodukt, das 4(5)-Amino-2-p-aminophenyl-imidazol (53), hergestellt werden (Reaktionsschema 3).

Reaktionsschema 3 :



51 52 53

Bei der Kondensation des p-Nitrobenzimino-benzylthioäthers (51) mit Aminoacetonitril in Pyridin konnte eine gelbe Substanz in Form eines Hydrochlorides isoliert werden, deren IR-Spektrum und Analyse auf das gewünschte Imidazol 52 hindeuteten. Schon das Hydrochlorid zersetzte sich beim Stehen

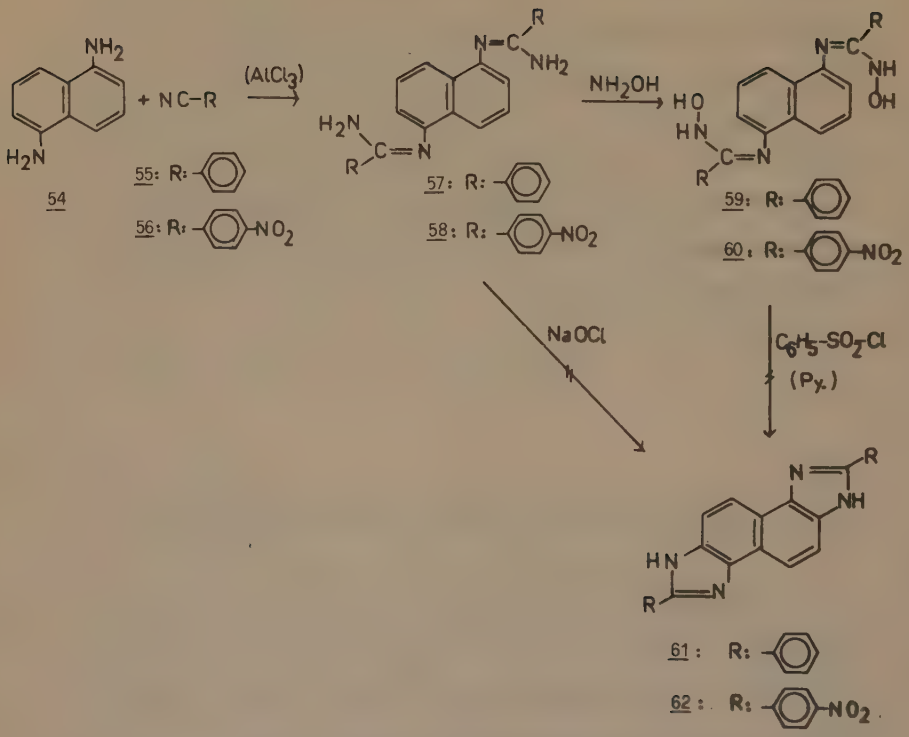
an der Luft unter Dunkelfärbung. Die freie Base war nicht unzersetzt isolierbar. Die Reduktion mit $SnCl_2$ lieferte ein Zinnsalz, dessen vorsichtige Zersetzung mit H_2S eine nach kurzer Zeit dunkelrot bis schwarz gefärbte Substanz mit unbefriedigenden Analysenwerten ergab.

Die Verwendung derartig unbeständiger Diaminoverbindungen zur Polykondensation schien im Hinblick auf die Herstellung thermostabiler Polyamide nicht ratsam, sodaß von weiteren Versuchen, 4(5)-Amino-imidazole in reiner Form zu erhalten abgesehen wurde.

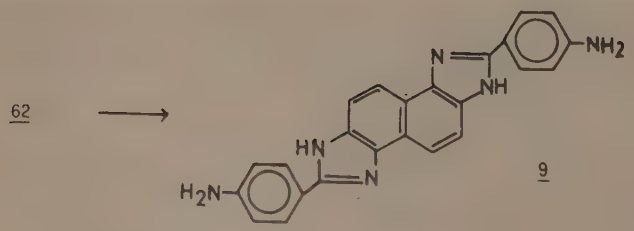
3.4 Versuche zur Darstellung von Naphthalinodiimidazolen

Zur Herstellung weiterer polykondensationsfähiger Diaminoverbindungen, die das Imidazolsystem enthalten, wurde versucht, ein Naphthalinodiimidazol zu synthetisieren. Bekannt ist das 2-Phenyl-naphth[1.2-d] imidazol [67], das bei Ringschluß des N-Hydroxy-N'-1-naphthyl-benzamidins unter Einwirkung von Benzolsulfochlorid und tertiären Aminen entsteht. Entsprechend sollten beim Einsatz der Bis-N-hydroxy--amidine 59 bzw. 60 die Naphthalinodiimidazole 61 und 62 entstehen (Reaktionsschema 4).

Reaktionsschema 4 :



Die Reduktion von 62 sollte zur gewünschten Diaminoverbindung 9 führen.



Die Reaktion des 1.5-Diamino-naphthalins (54) mit zwei Äquivalenten Benzonitril (55) in Gegenwart von $AlCl_3$ wurde in der Schmelze durchgeführt. Durch Ausziehen des Schmelzkuchens mit verd. HCl konnte das 1.5-Bis-benzamidino--naphthalin 57 als Dihydrochlorid erhalten werden, dessen Zersetzung mit Lauge die freie Base 57 lieferte. Das Bisamidin 57 wurde kürzlich auch auf eine andere Art von französischen Autoren [68] aus 1.5-Diamino-naphthalin und Benzonitril in flüssigem Ammoniak unter Verwendung von Natriumamid hergestellt.

Zur Synthese des in p-Stellung nitrierten Bisamidins 58 konnte die Umsetzung von 54 mit p-Nitrobenzonitril (56) in der Schmelze nicht angewendet werden, da das Nitril 56 ab etwa 130° aus der Reaktionsmischung sublimierte und unterhalb dieser Temperatur zwar eine Reaktion mit $AlCl_3$ erfolgte, jedoch keine Umsetzung zum Amidin stattfand. Die Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol oder Tetrachloräthan führte ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt. Es wurde schließlich versucht, die Reaktion im Bombenrohr ohne Lösungsmittel bei 190° durchzuführen. Die Dinitroverbindung 58 wurde dabei als sehr schwer lösliche Substanz erhalten. Bei wiederholten Ansätzen im Bombenrohr trat trotz vorheriger Trocknung der Ausgangsprodukte mitunter HCl-Entwicklung und Explosion des Rohres ein, wofür keine Erklärung gefunden werden konnte.

Das Vorliegen des Bisamidins 57 und der bislang noch

nicht beschriebenen entsprechenden Dinitroverbindung 58 konnte durch Analysen und Massenspektren bestätigt werden. Die IR-Spektren zeigten bei 1640 cm^{-1} die -C=N-Valenzschwingung sowie die NH-Banden zwischen 3300 und 3000 cm^{-1}.

Cyclisierungsversuche des Amidins zum Imidazolsystem wurden nach zwei Methoden mit dem unsubstituierten Bisamidin 57 durchgeführt (s. Reaktionsschema 4).

Dazu wurde einmal beim ersten Verfahren zunächst das Bisamidin 57 mit Hydroxylamin in das Amidoxim 59 übergeführt. Durch Analyse und Spektren wurde dessen Struktur gesichert. Bei der Reaktion des Amidoxims mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Pyridin sollte Cyclisierung zum Naphthalinodiimidazol 61 eintreten. Die aus der Reaktionslösung kristallisierende Substanz erwies sich jedoch als zurückgebildetes Bisamidin 57.

Im zweiten Verfahren sollte das Amidin 57 analog einer Vorschrift von GRENDA [69] zur Herstellung von Benzimidazolen mit NaOCl über eine N-Chlorverbindung als Zwischenstufe cyclisiert werden. Bei Zugabe der Hypochloritlösung bildete sich zwar zunächst ein orangegelber Niederschlag, aus der Reaktionsmischung konnte jedoch lediglich das Amidin neben tiefroten löslichen Zersetzungsprodukten zurückgewonnen werden. Versuche, die orangefarbene Zwischenstufe zu isolieren und zu analysieren, scheiterten ebenfalls, da sich diese innerhalb kurzer Zeit tiefrot färbte und zersetzte.

Weitere Versuche wurden nicht durchgeführt.

4. Polykondensationsprodukte von imidazolhaltigen Diaminoverbindungen mit Säuredichloriden

4.1 Darstellung der Polyamide

Die Synthese von Polyamiden durch Kondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren läßt sich auf verschiedenen Wegen durchführen [70]. So können Polykondensate bei hohen Temperaturen im Vakuum oder durch Schmelzkondensation aus den beiden Komponenten bzw. aus einem stöchiometrischen Salz von Diamin und Dicarbonsäure erhalten werden. Kondensationen dieser Art werden ohne Lösungsmittel und bei erhöhten Temperaturen durchgeführt und eignen sich nur für Diamine und Dicarbonsäuren, die unter diesen extremen Bedingungen unzersetzt bleiben.

Für weniger stabile Ausgangskomponenten sind Kondensationsverfahren entwickelt worden, die in Lösungsmitteln bei tieferen Temperaturen schonend durchgeführt werden und in denen man sich reaktionsfähiger Dicarbonsäurederivate (z.B. Säurechloride oder -ester) zur Umsetzung mit Diaminen bedient, um einen möglichst hohen Kondensationsgrad der Polyamide zu erreichen. Die Polykondensation kann in einem Lösungsmittel durchgeführt werden, in dem das Polyamid gelöst bleibt. Die Herstellung der Polyamide kann auch durch Grenzflächenkondensation erfolgen, wobei das entstehende Polykondensat in den beiden Lösungsmitteln der Ausgangskomponenten unlöslich ist.

Bei allen Kondensationsmethoden außer der Grenzflä-

chenkondensation ist ein exakt äquivalentes Verhältnis der beiden bifunktionellen Reaktionspartner erforderlich, um hohe Molekulargewichte zu erreichen [71]. Weiterhin müssen bei der Bildung linearer Makromoleküle Seitenketten- und Nebenreaktionen möglichst ausgeschlossen sein, damit ein nicht äquivalenter Umsatz der Reaktionskomponenten vermieden wird, der vorzeitigen Kettenabbruch und damit eine Verringerung des Polymerisationsgrades zur Folge hätte.

Die Polykondensation der imidazolhaltigen Diaminoverbindungen, die sich im Schmelzpunktbereich meist zersetzen, war nur in Lösung und bei niedrigen Temperaturen mit Erfolg durchführbar. Die Umsetzung eines Dicarbonsäure-Diamin-Salzes zum Polyamid war nicht möglich. Die aus Diaminoverbindung und Dicarbonsäure erhaltenen Salze kristallisierten nicht im äquivalenten Verhältnis, da der basische Imidazolkern ebenfalls zur Salzbildung befähigt ist.

Die Herstellung der Polyamide wurde ähnlich den Polykondensationen heterocyclischer Diaminoverbindungen mit Säuredichloriden nach PRESTON [34] bzw. KÜNZEL und Mitarbeitern [35] in polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Zur Erhöhung der Löslichkeit der gebildeten Polyamide wurden teilweise 3% LiCl enthaltende Lösungsmittel verwendet. Als Säurefänger wurde meist Triäthylamin in äquivalenten Mengen zugesetzt.

4.1.1 Darstellung der Polyamide mit 2.4(5)-Diaryl-imidazoleinheiten

Als Diaminokomponenten bei der Polykondensation wurden die Verbindungen 5, 6 und 18 verwendet, wobei das Imidazol 5 in Form seines Trihydrochlorides eingesetzt werden mußte. Diese Diamine wurden mit Terephthal-, Isophthal-, 4.4'-Diphenylätherdicarbon-, Adipin- und Sebacinsäuredichlorid zu Polyamiden umgesetzt (Reaktionsschema 5 und Tabelle 3).

Reaktionsschema 5 :

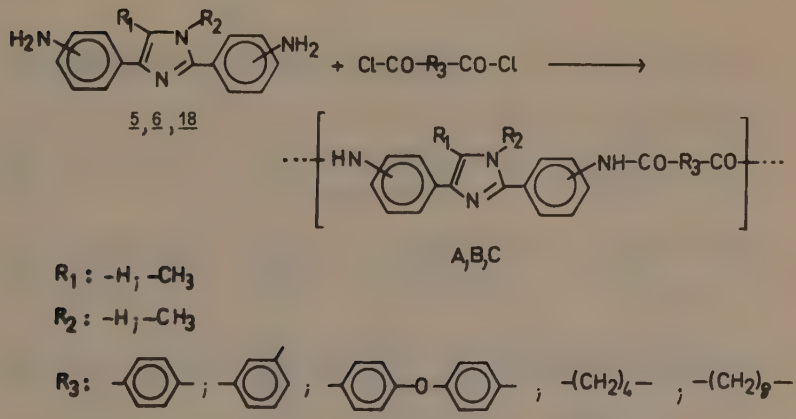
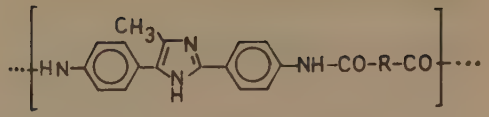
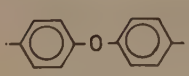


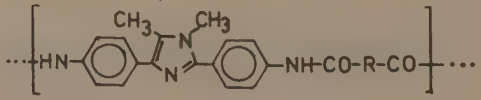
Tabelle 3 :

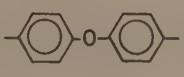
Polyamide A :



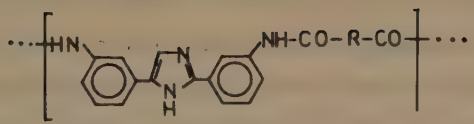
Nr.	R	SF	C	H	N
63		$(C_{24}H_{18}N_4O_2)_n$ $(394,44)_n$	ber. 73,o8 gef. 68,12	4,6o 4,51	14,21 13,34
64		$(C_{24}H_{18}N_4O_2)_n$ $(394,44)_n$	ber. 73,o8 gef. 69,18	4,6o 4,77	14,21 13,2o
65		$(C_{3o}H_{22}N_4O_3)_n$ $(486,54)_n$	ber. 74,o6 gef. 71,77	4,56 4,26	11,52 11,53
66	$-(CH_2)_4-$	$(C_{22}H_{22}N_4O_2)_n$ $(374,45)_n$	ber. 7o,57 gef. 67,6o	5,92 5,91	14,96 15,28
67	$-(CH_2)_8-$	$(C_{26}H_{3o}N_4O_2)_n$ $(43o,56)_n$	ber. 72,53 gef. 67,79	7,o2 7,oo	13,o1 12,79

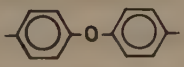
Polyamide B :



Nr.	R	SF	C	H	N
68		$(C_{25}H_{2o}N_4O_2)_n$ $(4o8,47)_n$	ber. 73,51 gef. 71,14	4,94 4,87	13,72 13,55
69		$(C_{25}H_{2o}N_4O_2)_n$ $(4o8,47)_n$	ber. 73,51 gef. 69,37	4,94 4,86	13,72 12,9o
7o		$(C_{31}H_{24}N_4O_3)_n$ $(5oo,57)_n$	ber. 74,38 gef. 71,o5	4,83 4,55	11,19 1o,92
71	$-(CH_2)_4-$	$(C_{23}H_{24}N_4O_2)_n$ $(388,48)_n$	ber. 71,11 gef. 68,o1	6,23 6,o9	14,42 13,9o
72	$-(CH_2)_8-$	$(C_{27}H_{32}N_4O_2)_n$ $(444,59)_n$	ber. 72,94 gef. 71,55	7,26 7,3o	12,6o 12,38

Polyamide C:



Nr.	R	SF		C	H	N
73		$(C_{23}H_{16}N_4O_2)_n$ $(380,41)_n$	ber.	72,62	4,24	14,73
			gef.	72,68	4,5o	14,65
74		$(C_{23}H_{16}N_4O_2)_n$ $(380,41)_n$	ber.	72,62	4,24	14,73
			gef.	71,45	4,35	13,72
75		$(C_{29}H_{2o}N_4O_3)_n$ $(472,51)_n$	ber.	73,71	4,27	11,86
			gef.	72,41	4,2o	11,84
76	$-(CH_2)_4-$	$(C_{21}H_{2o}N_4O_2)_n$ $(360,42)_n$	ber.	69,98	5,59	15,54
			gef.	67,12	5,57	15,13
77	$-(CH_2)_8-$	$(C_{25}H_{28}N_4O_2)_n$ $(416,53)_n$	ber.	72,o9	6,78	13,45
			gef.	71,72	6,8o	13,44

Bei der Umsetzung der Diaminoverbindungen 5 und 6 mit monofunktionellen Säurederivaten (Kap. 3.1.1) hatte sich gezeigt, daß unter diesen Bedingungen keine Acylierung in 1-Stellung des Imidazols eingetreten war. Die Diamine hatten sich dadurch hinsichtlich einer Polykondensation als geeignete bifunktionelle Reaktionspartner angeboten, die ausschließlich linear gebaute Polyamide liefern sollten.

Es ist nicht auszuschließen, daß intermediär nach Zugabe des Säuredichlorids zur imidazolhaltigen Diaminoverbindung reaktive 1-Acyl-imidazole entstehen, die jedoch ihrerseits in Umamidierungsreaktionen als Acylierungsmittel der primären Aminogruppen wirken, wobei diese Reaktion auch in

wasserfreiem Medium stattfinden kann [47]. Nach KORSHAK [72] spielen ähnliche Nebenreaktionen bei der Bildung von Polyamiden durch Heteropolykondensation zweier bifunktioneller Partner für das Kettenwachstum eine Rolle. KORSHAK postuliert sogar Umamidierungsreaktionen zwischen verschiedenen wachsenden Ketten, die bei hinreichend langer Reaktionszeit bis zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion eine Angleichung der Molekulargewichte der einzelnen Ketten bewirken. Nach diesen Ansichten dürften auch im vorliegenden Fall intermediär auftretende Acyl-imidazolverbindungen keinen negativen Einfluß auf den Fortgang der Kettenwachstumsreaktion ausüben.

Die Polykondensationen wurden nach Zugabe des Säuredichlorids über längere Zeit (etwa acht Stunden) weitergeführt, um einen möglichst quantitativen Umsatz der den Carboxylgruppen äquivalenten primären Aminogruppen zu gewährleisten. Der Zusatz von Triäthylamin erwies sich in zweierlei Hinsicht als günstig. Einmal wurde dadurch eine mögliche Salzbildung am Imidazolkern [39] mit der bei der Kondensation freiwerdenden Salzsäure vermieden, die zu einem Ausfallen niedermolekularen Produktes aus der Reaktionslösung geführt hätte; zum andern wurde durch das entstehende Triäthylammoniumchlorid die Löslichkeit des Polyamids in Dimethylacetamid zusätzlich erhöht. Zur Herstellung der Polykondensate des Diamins 5, das nur in Form seines Trihydrochlorids rein darstellbar ist, war es notwendig, unmittelbar vor der Reaktion mit dem Säurechlorid die empfindliche

Base freizusetzen, in diesem Falle wurde daher mit fünf Äquivalenten Triäthylamin (bei den übrigen Polykondensationen je zwei) gearbeitet. Die Polykondensationen wurden in Stickstoffatmosphäre vorgenommen. Die Dimethylacetamidlösungen der Diaminoverbindungen wurden bei einer Anfangstemperatur von etwa -15° mit dem Säuredichlorid versetzt und unter allmählichem Temperaturanstieg bis Raumtemperatur insgesammt acht Stunden gerührt. Bei Verwendung von reinen Lösungsmitteln fielen die Polyamide bereits nach kurzer Zeit als unlösliche Produkte aus, deren Analysen wesentlich erniedrigte C- und N-Werte gegenüber den für ein theoretisches Polyamid ergaben, sodaß auf ein Produkt niedrigen Polymerisationsgrades mit vielen O-haltigen Endgruppen geschlossen werden muß. Wird die Polykondensation in LiCl enthaltendem Dimethylacetamid durchgeführt, bleibt das Polyamid hingegen während der ganzen Reaktion gelöst. Aus den viskosen Lösungen wurden die Produkte durch Einrühren in ein Methanol/Wasser-Gemisch erhalten. Salz- und Lösungsmittelreste ließen sich durch Waschen und Extrahieren mit Wasser, Methanol und Aceton entfernen. Ein Umfällen der erhaltenen Polyamide ließ sich auf Grund der verhältnismäßig geringen Löslichkeit in reinem Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon nicht durchführen.

4.1.2 Herstellung von Kondensaten aus 2-Amino-4(5)-aminophenyl-imidazolen

Die 2-Amino-imidazole 36 und 37 in Form ihrer freien Basen schienen auf Grund ihres Kristallwassergehaltes zur Bildung langkettiger Polykondensate nicht ohne Einschränkung geeignet, da durch das Wasser ein rascher Abbruch der wachsenden Ketten zu erwarten war. Versuche, das Kristallwasser der in Dimethylacetamid gelösten Diaminoverbindungen azeotrop zu entfernen, lieferten keine befriedigenden Ergebnisse. Es trat meist teilweise Zersetzung der Basen unter Rotfärbung ein.

Die Produkte, die bei der Kondensation mit Säuredichloriden erhalten wurden, zeigen Eigenschaften, die nicht für ein längerkettiges Polyamid sprechen (Reaktionsschema 6 und Tabelle 4).

Reaktionsschema 6 :

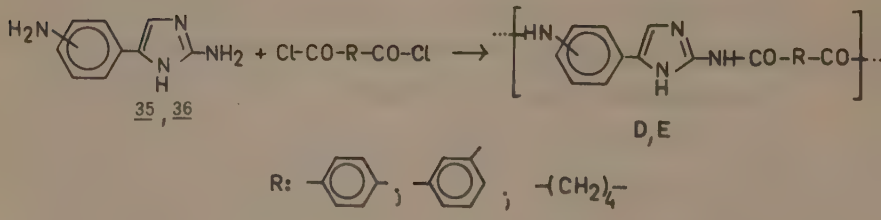
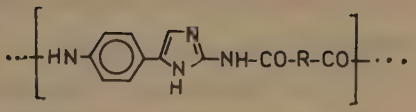


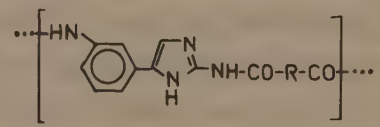
Tabelle 4:

Kondensationsprodukte D:



Nr.	R	SF		C	H	N
78		$(C_{17}H_{12}N_4O_2)_n$ $(304,32)_n$	ber.	67,1c	3,97	18,41
			gef.	62,28	4,67	18,44
79		$(C_{17}H_{12}N_4O_2)_n$ $(304,32)_n$	ber.	67,1o	3,97	18,41
			gef.	61,13	4,73	18,55
8o	$-(CH_2)_4-$	$(C_{15}H_{16}N_4O_2)_n$ $(284,32)_n$	ber.	63,37	5,67	19,71
			gef.	58,73	5,35	2o,29

Kondensationsprodukte E:



Nr.	R	SF		C	H	N
81		$(C_{17}H_{12}N_4O_2)_n$ $(304,32)_n$	ber.	67,1o	3,97	18,41
			gef.	63,25	5,11	17,48
82		$(C_{17}H_{12}N_4O_2)_n$ $(304,32)_n$	ber.	67,1o	3,97	18,41
			gef.	55,59	5,31	17,77
83	$-(CH_2)_4-$	$(C_{15}H_{16}N_4O_2)_n$ $(284,32)_n$	ber.	63,37	5,67	19,71
			gef.	64,59	8,o6	12,93

Die Lösungen der erhaltenen Produkte besitzen niedrige Viskositäten. Die Verbindungen sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln recht gut löslich. Sie zeigen Schmelz- bzw. Erweichungspunkte unter 3oo°, die man von

höhermolekularen Amiden der Strukturen D oder E nicht erwarten sollte.

Die wasserfreien Diaminhydrochloride von 36 und 37 lieferten bei der Kondensation sehr ähnliche Substanzen. Dies zeigt, daß nicht allein das Kristallwasser bei Einsatz der freien Basen Ursache für die Bildung niedermolekularer Produkte sein konnte.

Zunächst müssen wohl auch hier auf Grund der möglichen tautomeren Strukturen die 2-Amino-imidazole als Verbindungen betrachtet werden (siehe Kap. 3.2.1), die bei der Polykondensation nicht ausschließlich als Diamine im üblichen Sinne reagieren. Weiterhin war selbst bei einem Verlauf der Kondensation in der gewünschten Weise über das Diamin, das eine asymmetrische Struktur besitzt, kein regelmäßiger Aufbau der Polyamidketten zu erwarten. Erweichungspunkte und Thermostabilität solcher Polyamide müßten deshalb herabgesetzt sein [1].

Von weiteren Untersuchungen dieser durch Kondensation erhaltenen Produkte wurde deshalb abgesehen. Die Analysenwerte sowie eine dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung (siehe Kap. 4.2.2) zeigten eindeutig den Oligomercharakter dieser Kondensate.

4.2 Eigenschaften der hergestellten Polyamide

4.2.1 Strukturvergleich mit monomeren Modellverbindungen

Zur Charakterisierung der hergestellten Polyamide (siehe Kap. 4.1.1) wurden IR-Spektren aufgenommen, die meist verbreiterte, wenig ausgeprägte Banden zeigten. Durch Vergleich mit den Spektren der Acetyl- bzw. Benzoylderivate der im Polyamid enthaltenen Diaminoverbindungen ließen sich jedoch die charakteristischen Imidazolbanden sowie die Banden I, II und III für Amide erkennen und zuordnen [39] (Fig. 2a u. b, Fig. 3a u. b, Fig. 4a u. b). Alle Polyamidspektren zeigen diese Schwingungen bei 1640-70, 1520-40 und 1300-30 cm^{-1}. Sie überlagern teilweise die Imidazolbanden.

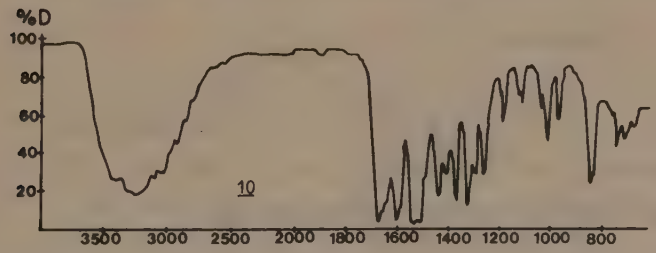


Fig. 2a

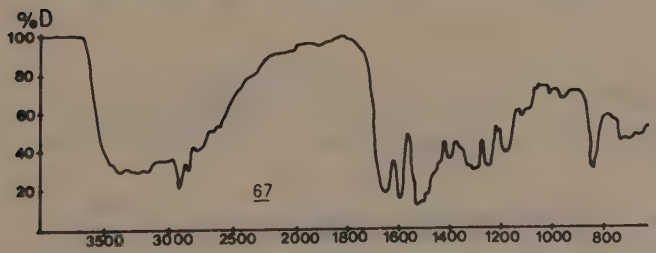


Fig. 2b

Fig. 2a IR-Spektrum des 2.4(5)-Bis-(p-acetylamino-phenyl)-5(4)-methyl-imidazols (10)

Fig. 2b IR-Spektrum des Polyamids 67 aus 2.4(5)-Bis-(p-aminophenyl)-5(4)-methyl-imidazol u. Sebacinsäure

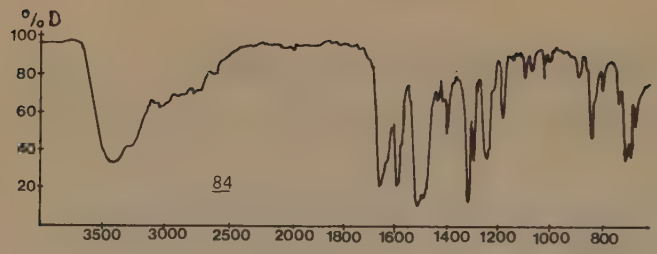


Fig. 3a

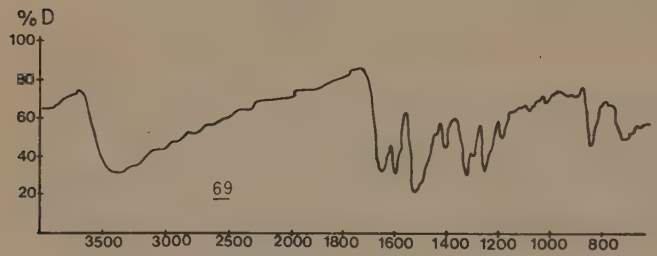


Fig. 3b

Fig. 3a IR-Spektrum des 2.4-Bis-(p-benzoylamino-phenyl)--1.5-dimethyl-imidazols (84)

Fig. 3b IR-Spektrum des Polyamids 69 aus 2.4-Bis-(p-aminophenyl)-1.5-dimethyl-imidazol u. Isophthalsäure

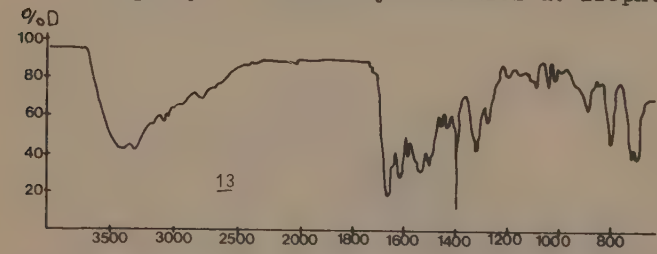


Fig. 4a

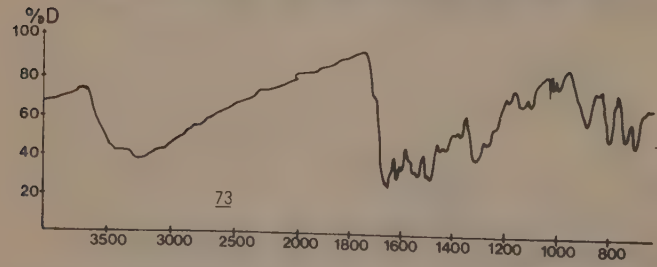


Fig. 4b

Fig. 4a IR-Spektrum des 2.4(5)-Bis-(m-benzoylamino-phenyl)--imidazols (13)

Fig. 4b IR-Spektrum des Polyamids 73 aus 2.4(5)-Bis-(m-aminophenyl)-imidazol u. Terephthalsäure

Die aliphatische Dicarbonsäuren enthaltenden Polyamide zeigten innerhalb der breiten von Assoziaten verursachten Banden zwischen 2ooo und 35oo cm^{-1} eine scharfe Absorption bei 292o cm^{-1}, die von der C-H-Valenzschwingung der CH_2--Glieder herrührt (siehe Fig. 2b).

Die aus aromatischen Dicarbonsäuren hergestellten Polyamide zeigten im Falle der p-ständigen Verknüpfung die aromatischen C-H-"out-of-plane"-Schwingungen bei 84o cm^{-1}, im Falle der m-ständigen Verknüpfung bei 88o und 79o cm^{-1}.

In den IR-Spektren der mit Diphenylätherdicarbonsäure kondensierten Polyamide treten zusätzlich Banden bei 124o--126o und 117o cm^{-1} auf, die für die C-O-Valenzschwingung der Äthergruppe charakteristisch sind.

4.2.2 Löslichkeiten, Viskositäten und Molgewichtsbestimmungsversuche

Die Löslichkeit der Polyamide in organischen Lösungsmitteln und in Schwefelsäure gibt Tabelle 5 an .

Tabelle 5: Löslichkeiten der Polyamide

Nr.	DMF	NMP	DMAc	DMAc/LiCl	EE	konz. H_2SO_4
63	+	+	+	++	--	++
64	+	+	+	++	--	++
65	+	+	-	++	--	++
66	+	+	+	++	-	++
67	+	+	+	++	-	++
68	--	+	+	++	--	++
69	+	+	+	++	--	++
7o	-	+	-	++	--	++
71	+	+	+	++	-	++
72	+	+	+	++	-	++
73	+	+	+	++	--	++
74	+	+	+	++	--	++
75	++	+	++	++	--	++
76	++	+	++	++	-	++
77	++	+	++	++	-	++

DMF= Dimethylformamid; NMP= N-Methylpyrrolidon; DMAc= Dimethylacetamid; EE= Eisessig

++ :löslich ; + :schwerlöslich
- :quellend ; -- :unlöslich

Man ersieht daraus, daß sich alle Polykondensate gut in Schwefelsäure lösen, in polaren organischen Lösungsmitteln aber unterschiedliche Löslichkeit zeigen. Die aus der m-Diaminoverbindung 6 hergestellten Polyamide besitzen die besten Löslichkeiten in reinen polaren organischen Lösungsmitteln, wobei eine höhere Löslichkeit der Kondensate mit aliphatischen Dicarbonsäuren gegenüber den mit aromatischen Säuren zu beobachten war. Bei den übrigen Polykondensaten ist die Löslichkeit in diesen Lösungsmitteln meist nur bei

Zusatz von anorganischen Salzen (z.B. LiCl) befriedigend. Im reinen Lösungsmittel quollen sie lediglich auf. Auch nach Erwärmen verblieben ungelöste Gelteilchen in der Lösung.

Zur weiteren Charakterisierung der Polyamide wurden ihre Viskositätszahlen ermittelt. Dazu wurden zunächst die relativen Viskositäten in Dimethylacetamid-Lösungen, die 5% LiCl enthielten, bei verschiedenen Konzentrationen in einem OSTWALD-Viskosimeter bestimmt. In reinem Dimethylacetamid oder N-Methyl-pyrrolidon war keine für die Messung ausreichend konzentrierte Lösung der Polyamide zu erhalten. Die STAUDINGER-Indices $[\eta]$ [73] wurden graphisch durch Extrapolation der η_{sp}/c-c-Geraden auf die Konzentration c=o ermittelt (Tabelle 6). Außerdem enthält die Tabelle die vielfach in der Literatur herangezogenen η_{inh}-Werte für eine Konzentration von o,5 g/1oo ml Lösung.

Es ist auffallend, daß die Viskositäten der Polyamide 64, 69 und 74, die Isophthaloyleinheiten enthalten, in allen Fällen bedeutend niedrigere Werte aufzeigen als die entsprechenden mit Terephthaloylchlorid erhaltenen Polykondensate 63, 68 und 73. Nach VOLLMERT [74] könnte dies darauf zurückzuführen sein, daß eine vorwiegend über p-Verknüpfungen aufgebaute Polyamidkette starrer ist und folglich eine niedrigere Knäueldichte aufweist als das entsprechende überwiegend oder ausschließlich m-Struktureinheiten enthaltende Polyamid. Die höchsten Viskositätszahlen besitzen die Kondensate, die Diphenyläthereinheiten (65, 7o und 75) bzw. p-Phenylengruppierungen (63, 68 und 73) in der Kette enthalten.

Tabelle 6: Viskositäten der Polyamide

Nr	η rel	η inh	$[\eta]$
63	2,13	1,51	1,88
64	1,36	o,62	o,64
65	3,25	2,36	2,84
66	1,49	o,8o	o,84
67	1,47	o,77	o,83
68	2,3o	1,67	1,84
69	1,32	o,56	o,61
7o	2,72	2,oo	2,oo
71	1,57	o,9o	o,98
72	1,6o	o,94	o,95
73	1,94	1,33	1,33
74	1,52	o,84	1,oo
75	2,56	1,88	2,51
76	1,43	o,72	o,77
77	1,43	o,72	o,75

η_{rel}- und η_{inh}-Werte für c= o,5g Polyamid/1oo ml Lösung (DMAc mit 5% LiCl), gemessen bei 2o°.
STAUDINGER-Indices[η] wurden durch Messen der relativen Viskositäten bei verschiedenen Konzentrationen und Extrapolation der η_{sp}/c-c-Geraden auf c=o ermittelt.
$[\eta]$= 1oo ml/ g

Ein Vergleich zwischen den Polyamiden der Diamine 5 und 6 zeigt, daß die Werte für die Viskositätszahl bei den Amiden 73-77 der m-Diaminoverbindung 6 meist etwas niedriger sind als die der Kondensate 63-67 aus der p-Diaminoverbindung 5.

In Tabelle 7 sind die Viskositäten der Kondensationsprodukte 78-8o aus 2-Amino-4(5)-p-aminophenyl-imidazol und den Dicarbonsäuren Terephthal-, Isophthal- und Adipinsäure aufgeführt, die etwa um eine Größenordnung niedriger liegen als die der Polyamide aus den "symmetrischen" Diaminoverbindungen 5, 6 und 18.

Tabelle 7 : Viskositäten der Kondensate des 2-Amino-4(5)-p--aminophenyl-imidazols mit Dicarbonsäuren

Nr.	η_{rel}	η_{inh}	$[\eta]$
78	1,077	o,o64	o,145
79	1,o6	o,o5	o,1o
8o	1,o68	o,o53	o,o 59

η_{rel}- und η_{inh}-Werte für c= o,5g/1oo ml Lösung (DMAc mit 5% LiCl), gemessen bei 2o°.
$[\eta]$ =1oo ml/g

Die gemessenen Viskositäten erlauben keine Aussage über die Molekulargewichte der Polyamide. Es können lediglich relative Beziehungen innerhalb der Meßreihen hergestellt werden.

Es ist jedoch vielfach gebräuchlich [75), 76)], die Werte der inhärenten Viskosität (η_{inh}) als Richtwert für die die Qualität eines Polymeren zumindest in den Fällen zu verwenden, in denen auf Grund der schlechten Löslichkeit die

üblichen Molekulargewichtsbestimmungsmethoden versagen und in denen auch die Möglichkeit der Endgruppentitration zur Molekulargewichtsermittlung infolge zusätzlicher funktioneller Gruppen in der Polymerkette nicht anwendbar ist.

Bei der Untersuchung der imidazolhaltigen Polyamide scheiterte die dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung an der unzureichenden Löslichkeit in Dimethylformamid. Auch bei etwa 6o° verblieb ein großer Teil der Substanz ungelöst bzw. bildete unlösliche Gelteilchen. Lediglich in einem Fall konnte das Molekulargewicht auf diese Weise ermittelt werden. Ein nicht in exakt äquivalenten Verhältnis aus Diaminoverbindung 5 und Isophthaloylchlorid kondensiertes Polyamid ($\underline{64}_a$) besaß ein mittleres Molekulargewicht von etwa 4ooo, das einem Polymerisationsgrad von ca. 1o entsprach. Die Viskosität lag hier nur bei η_{rel}=1,19 (Tabelle 8). Für das Kondensat 79 mit η_{rel}=1,06 wurde ebenfalls dampfdruckosmometrisch ein mittleres Molekulargewicht von 6oo-9oo ermittelt.

Tabelle 8 : Gegenüberstellung von Viskosität und Molekulargewicht

Polyamid Nr.	ηrel	ηinh	$[\eta]$	MG	Polymerisationsgrad
$\underline{64}_a$	1,19	o,15	o,19	ca.4ooo	ca. 1o
64	1,36	o,62	o,64	-	-
79	1,06	o,o5	o,1o	6oo-9oo	2 - 3

Da die Polyamide 63-77 höhere Viskositätswerte besitzen und schwerer löslich sind als das Amid 64_a , kann man annehmen, daß deren Molekulargewichte auf jeden Fall höher liegen dürften.

4.2.3 Allgemeine Beschaffenheit der Polyamide

Die Polyamide 63-77 bildeten aus ihren Reaktionslösungen beim Auftragen auf Objektträger nach Abdunsten des Lösungsmittels relativ zähe, dünne Filme, die bei längerem Erhitzen auf Temperaturen um 300° brüchig wurden. Die auftretende Sprödigkeit ist teilweise sicherlich auch auf die dem Lösungsmittel entstammenden Salze zurückzuführen.

Ein direktes Verspinnen der Reaktionslösungen zu eventuellen Faserprodukten nach den üblichen einfachen Laborverfahren war auf Grund der hohen Viskositäten im allgemeinen nicht möglich.

Die Polyamide 65, 70 und 75, die 4.4'-verknüpfte Diphenyläthergruppierungen enthalten, bildeten beim Einrühren ihrer Reaktionslösungen in das Methanol/Wasser-Fällbad um den Rührstab ein dünnes, in geringem Maße elastisches Fadenknäuel. Versuche, das Material in einer Mühle zu zerkleinern, scheiterten daran, daß die grob geschnittenen Fadenteilchen zu wenig spröde und hart waren. Sie veränderten

sich während des Mahlvorgangs nur wenig und wurden schließlich elektrostatisch aufgeladen. Auch nach Abkühlen mit flüssiger Luft ließen sich die Produkte nicht zu einem feinkörnigen Pulver zerreiben, sondern bildeten lediglich längliche faserige Partikel (Tabelle 9).

Tabelle 9 : Eigenschaften der Polyamide

Nr.	Farbe	Filmbildung aus d. Rk.-Lsg.	Beschaffenheit beim Ausfällen aus d. Rk.-Lsg.
63	gelb	+	feinpulvrig
64	gelblich	+	feinpulvrig
65	rosa	+	faserig
66	gelblich	+	Blättchen
67	gelblich	+	grobpulvrig
68	gelb	+	grobpulvrig
69	gelblich	+	feinpulvrig
7o	rosa	+	faserig
71	weiß	+	grobpulvrig
72	weiß	+	Blättchen
73	weiß	+	faserig
74	weiß	+	feinpulvrig
75	weiß	+	faserig
76	weiß	+	Blättchen
77	weiß	+	Blättchen

Die mit Terephthal- oder Isophthalsäure erhaltenen Kondensate (63, 64, 68, 69, 73 und 74) bildeten beim Ausfällen grobpulvrige harte Produkte, die aliphatische Gruppen enthaltenden Polyamide (66, 67, 71, 72, 76 und 77) faserartige Blättchen, wobei die letzteren ein ähnliches Verhalten wie die Amide der Diphenylätherdicarbonsäure beim Zerkleinern zeigten (Tabelle 9).

Die makroskopisch erscheinende blättchenartige oder faserige Struktur der Polyamide mit aliphatischen oder Diphenyläther-Gliedern in der Kette könnte folgendermaßen auf die Beweglichkeit dieser Gruppen zurückzuführen sein: Neben den Imidazolringen und den -CO-NH-Gruppierungen, die starre Wasserstoffbrücken zwischen verschiedenen Ketten ausbilden können, enthält das Polyamid in regelmäßigen Abständen diese nicht zur intermolekularen Brückenbindung befähigten und daher beweglichen langen kettenförmig gebauten Strukturelemente, die zur Elastizität der Produkte beitragen dürften.

In den Terephthal- und Isophthalsäure enthaltenden Polykondensaten sind stattdessen weitere aromatische Ringe enthalten. Diese sind nicht wie z.B. bei den Polyamiden mit Diphenylätherngruppen über ein bewegliches Zwischenglied verknüpft, sondern lediglich über Amidbindungen in die Kette eingebaut, sodaß hier insgesamt ein starrer Aufbau resultiert, der die Sprödigkeit des Materials bedingen könnte.

Die Polyamide des Imidazols 5 sind gelblich bis bräunlich, die der entsprechenden N-Methylverbindung 18 gelblich

bis weiß und die des m-Diaminophenylimidazols 6 weiß (Tabelle 9). Die auftretenden Verfärbungen waren unvermeidbar, da sich die Lösungen der p-disubstituierten Diamine bei der Kondensation trotz Arbeiten unter Schutzgas stets schwach verfärbten.

4.2.4 Thermisches Verhalten der Polyamide

Die Polyamide 63-77 wurden bezüglich ihres Verhaltens beim Erhitzen in Luft und Stickstoff untersucht.

Zur qualitativen Übersicht wurden die Polykondensate auf dem KOFLER-Heizmikroskop in Luft langsam von Raumtemperatur bis 33o° erhitzt und auf Verfärbungen bzw. Zersetzungen in diesem Temperaturbereich überprüft (Tabelle 1o).

Die quantitativen Untersuchungen der thermischen Beständigkeit der Polyamide wurden mit Hilfe des Thermoanalyzers durchgeführt. Dazu wurden bei steigender Temperatur im Bereich von 2o-8oo° gleichzeitig der Gewichtsverlust der Polyamide (TGA-Kurve) sowie exo- bzw. endotherme Zersetzungsreaktionen (DTG-Kurve) gemessen. Letztere dienten als Hinweis auf Strukturveränderungen bzw. Erweichungsbereiche der Produkte.

Tabelle 1o: Verhalten der Polyamide unter dem KOFLER-Heizmikroskop

Polyamid Nr.	Veränderung der Polyamide bis 33o°
63	Rotfärbung, kein Erweichen
64	" "
65	kaum verfärbt, "
66	Braunfärbung, "
67	" "
68	kaum verfärbt, "
69	" "
7o	" "
71	geringfügig verfärbt, kein Erweichen
72	" "
73	unverändert, kein Erweichen
74	" "
75	" "
76	Schmelze bei 275°, geringfügig verfärbt bis 33o°
77	Schmelze bei 25o°, geringfügig verfärbt bis 33o°

Die bei 16o° getrockneten Proben der Polyamide wurden mit geglühtem Al_2O_3 als Bezugssubstanz für die DTG-Kurve auf 8oo° erhitzt, wobei für gewöhnlich eine Aufheizrate von 6°/ Minute gewählt wurde. Es zeigte sich, daß bei schnellerem Aufheizen der Zersetzungsbeginn zu erheblich höheren Temperaturbereichen hin verschoben wurde.

Die TGA-Kurven der Polyamide zeigten im Bereich zwi-

schen 7o und etwa 25o° einen ersten Gewichtsverlust an, der jedoch in der Hauptsache durch nicht völlig ausgeglühtes Al_2O_3 verursacht wurde. Zumindest konnte eine entsprechende Gewichtsabnahme auch beim Erhitzen einer Blindprobe von Aluminiumoxid beobachtet werden. Weiterhin wurden daneben eingewogene Proben der Polyamide zwei Stunden in einem Ofen in Luft auf 22o° erhitzt und danach ihr Gewichtsverlust ermittelt, der unter 2,5% lag und teilweise weniger als 1% betrug. Die Elementaranalysen derart behandelter Kondensate ergaben Werte, die von denen der nicht erhitzten Polyamide lediglich innerhalb der Fehlergrenzen abwichen.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse wurden in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Als Zersetzungsbeginn wurde die Temperatur angegeben, bei der die TGA-Kurve einen beginnenden Gewichtsverlust anzeigt. Meist war zunächst eine langsame Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit zu beobachten, sodaß die Zersetzungstemperatur auf der allmählich abfallenden TGA-Kurve nicht eindeutig festgelegt werden konnte. Nach PRESTON [29] und MARVEL [31] sollen diese anfänglichen Gewichtsverluste noch nicht auf eine Zersetzung der Polymerketten, sondern auf Endgruppenreaktionen und den Verlust adsorbierter flüchtiger Stoffe zurückzuführen sein. Um einen eindeutigen Vergleich der Polyamide innerhalb der Meßreihen zu erhalten, wurde jeweils die Temperatur angegeben, bei der 1o%iger Gewichtsverlust eingetreten war.

Tabelle 11:Thermische Eigenschaften der Polyamide

Polyamid Nr.	Zersetzungsbeginn(^oC)$^{x)}$		Temp.bei 1o% Gewichtsverlust(^oC)$^{x)}$		PMT(^oC)$^{xx)}$
	N_2	Luft	N_2	Luft	Luft
63	45o	35o	525	43o	35o
64	4oo	34o	485	41o	37o
65	45o	35o	51o	41o	37o
66	35o	31o	41o	37o	39o
67	37o	32o	43o	38o	38o
68	46o	35o	49o	395	345
69	425	34o	47o	39o	32o
7o	45o	35o	495	41o	365
71	37o	315	41o	36o	36o
72	41o	33o	45o	37o	36o
73	47o	39o	5oo	42o	4oo
74	42o	39o	49o	45o	395
75	43o	39o	48o	425	39o
76	38o	35o	41o	41o	36o$^{xxx)}$
77	4oo	36o	455	43o	36o$^{xxx)}$

x) Die Werte wurden durch thermogravimetrische Analyse ermittelt (TGA-Kurve bei einer Aufheizrate von 6°/Min.).

xx) PMT= polymer melt transition temperature; Temperatur, bei der die Differentialthermoanalyse einen endothermen Übergang zeigt, der einem Schmelzbeginn des Polymeren zugeschrieben wird [29] (DTA-Kurve bei einer Aufheizrate von 6°/Min.).

xxx) vgl.Tab.1o : F. 275° bzw. 25o° (KOFLER-Heizmikroskop, Luft)

Die Zersetzung der Polyamide in Luft begann bei Temperaturen, die um 3o-1oo° niedriger lagen als bei Zersetzung in Stickstoff (Fig. 5).

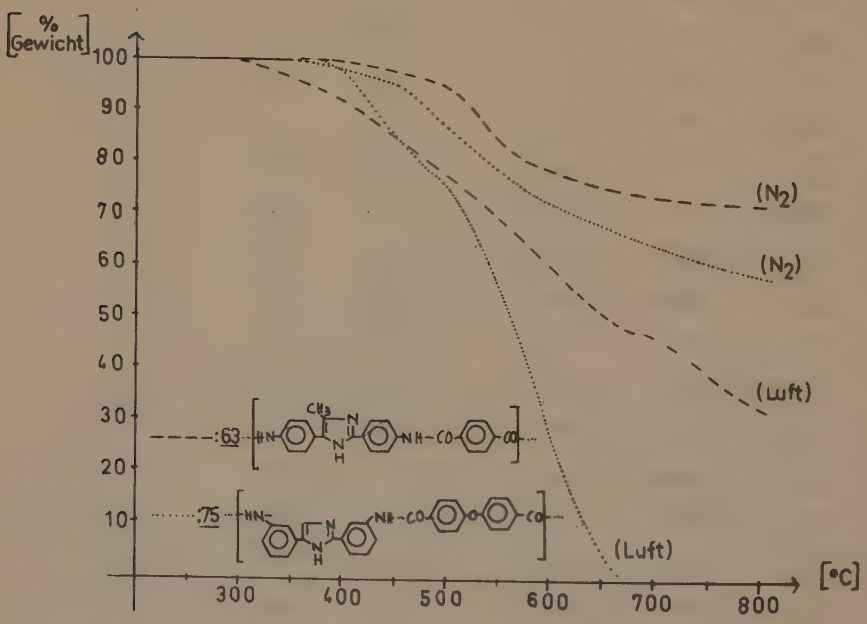


Fig. 5 : Vergleich der Thermostabilität der Polyamide 63 und 75 beim Erhitzen in Luft und in Stickstoff

Beim Erhitzen der Polyamide in Luft wurden die Polyamidketten bis 8oo° durch oxydative Crackung in der Regel vollständig zu flüchtigen Bestandteilen abgebaut. In Stickstoff waren bei 8oo° noch 6o-7o% des ursprünglichen Gewich-

tes im Fall der ausschließlich aus Aromaten und Heterocyclen aufgebauten Polyamide vorhanden und etwa 4o% bei den zusätzlich aliphatische Gruppen enthaltenden Produkten.

Als PMT ("Polymer Melt Temperature") [29] der Polyamide wurden die Temperaturen angegeben, bei denen die DTG--Kurve einen endothermen Übergang und damit eine Art Erweichung des Produktes anzeigte. Es wurde jedoch festgestellt, daß die unter dem KOFLER-Heizmikroskop beobachteten Schmelzpunkte der Polyamide 76 und 77 (vgl. Tabelle 1o) bei 275 bzw. 25o° im DTG-Diagramm nicht erkennbar waren. Eine Erklärung für dieses Phänomen konnte nicht gefunden werden. Die als PMT ermittelten Werte dieser beiden Polyamide lagen bei 36o bzw. 365°.

Die thermische Stabilität der Polyamide läßt sich an Hand dieser Ergebnisse folgendermaßen beurteilen. Innerhalb einer Gruppe von Kondensationsprodukten der gleichen Diaminoverbindung und verschiedenen Dicarbonsäuren zeigten die Produkte mit ausschließlich aromatischen und heterocyclischen Ringgliedern erwartungsgemäß höhere Zersetzungspunkte als die Amide, die zudem noch aliphatische Gruppierungen enthielten (Fig. 6).

Die Terephthalsäurekondensate waren meist am thermostabilsten, danach folgten die Polyamide der Diphenyläther-dicarbonsäure. Die niedrigste Temperaturbeständigkeit bei den Polyamiden, die nur aus aromatischen und heterocyclischen Systemen aufgebaut sind, ergab sich ebenfalls erwartungsgemäß für die Isophthaloylgruppen enthaltenden Produkte.

Bei den Amiden, die außerdem aliphatische Kettenglieder enthalten, waren die mit Sebacinsäure gebildeten Kondensate stets thermostabiler als die mit Adipinsäure erhaltenen Verbindungen (Fig. 6).

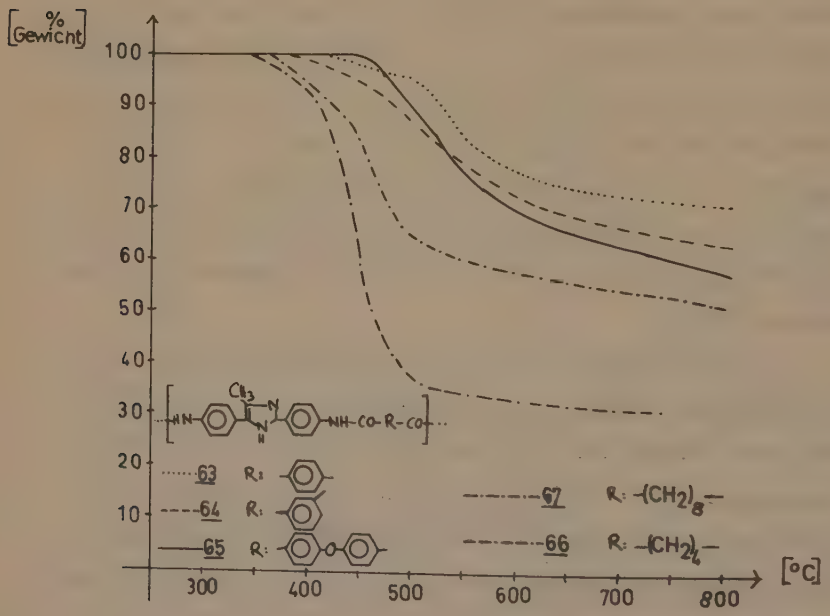


Fig. 6 : Vergleich der Thermostabilitäten der Polyamide 63-67 aus 2.4(5)-Bis-(p-amino-phenyl)-5(4)-methyl- imidazol (5) und aromatischen bzw. aliphatischen Dicarbonsäuren (in Stickstoff)

Im Vergleich der Polyamide 63 und 73, die Terephthalsäureeinheiten und einmal die Diaminokomponente 5, zum andern das Diamin 6 enthalten, zeigte das Kondensat der p-Diaminoverbindung 5 eine Zersetzung bei höherer Temperatur (Fig. 7).

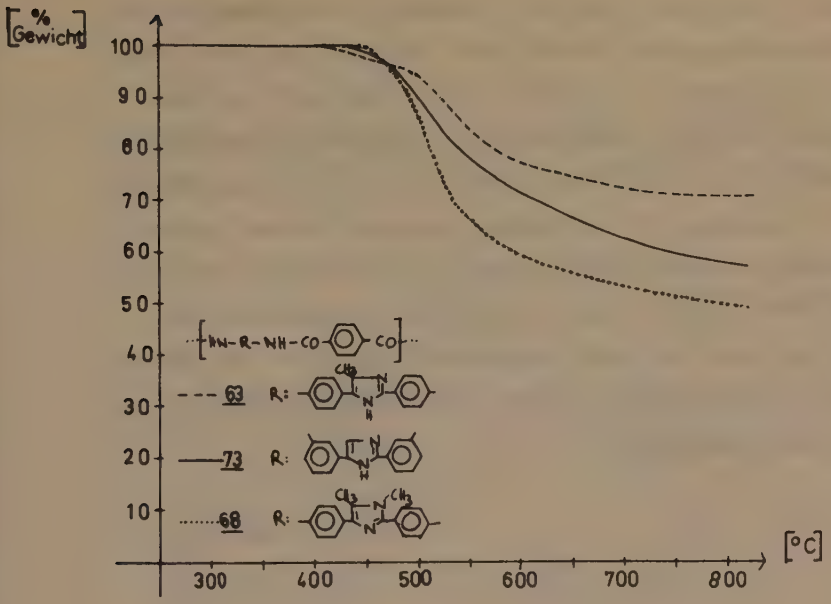


Fig. 7 : Vergleich der Thermostabilitäten der Polyamide 63, 68 u. 73 aus Terephthalsäure und den Diaminoverbindungen 5, 6 u. 18

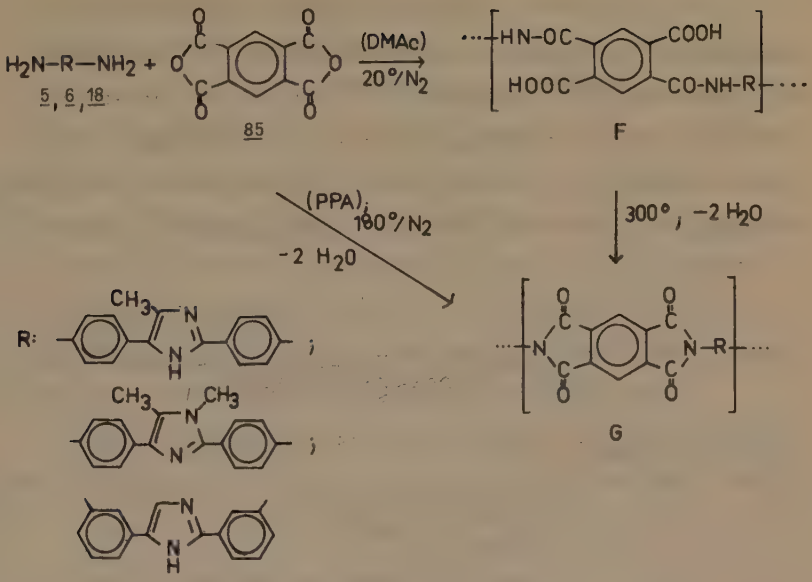
Die Thermostabilität des Polyamids 68, das N-Methylimidazoleinheiten enthält, ist etwas niedriger als die der entsprechenden Kondensate 63 und 73 mit in 1-Stellung unsubstituiertem Imidazol. Die verhältnismäßig geringen Unterschiede im thermischen Verhalten zwischen den beiden Gruppen von Polyamiden könnten eventuell damit zu erklären sein, daß das großräumige und kompakte 2.4(5)-Diphenyl-5(4)--methyl-imidazolsystem anscheinend nur in geringem Maße zur Assoziatbildung über -NH···N-Brücken befähigt ist und die

Wasserstoffbrückenbildung der Polyamide in der Hauptsache über die Amidgruppen erfolgt. Wenn dies der Fall ist, dürften die Polyamide mit N-Methyl-2.4(5)-diphenyl-5(4)-imidazoleinheiten daher dann kaum eine Erniedrigung der Thermostabilität als Folge verminderter Assoziatbildung aufzeigen, es sei denn, die zusätzliche Methylgruppe am Imidazol verhindert aus sterischen Gründen eine Ausbildung der Wasserstoffbrücken über die -CO-NH-Gruppen der Ketten. Auf Grund der sehr ähnlichen Thermostabilitäten der verschieden substituierten Produkte scheint aber auch diese letzte Annahme nicht zuzutreffen.

4.3 Versuche zur Herstellung von Polyimiden

Es wurde weiterhin versucht, die Diaminoverbindungen 5, 6 und 18 mit Pyromellitsäureanhydrid zu Polyimiden umzusetzen, wobei die Reaktion auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt wurde (Reaktionsschema 7).

Reaktionsschema 7 :



Einmal wurde bei Raumtemperatur die Diaminoverbindung 18 mit Pyromellitsäureanhydrid zu einem Präpolymeren F, einer Polyamidocarbonsäure, kondensiert, die in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich war [33]. Durch Erhitzen auf 300° wurde daraus ein lediglich in Schwefelsäure lösliches braunes Produkt erhalten, dessen Analysenwerte sehr niedrige C- und N-Werte ergaben, die mit den für das Polyimid berechneten in keiner Weise übereinstimmten. Das IR-Spektrum zeigte jedoch die charakteristischen Imidbanden [8] bei 730 und 1780 cm^{-1}, die das Spektrum des Präpolymeren

nicht aufwies.

In einem zweiten Verfahren wurden die Diaminoverbindungen 5 bzw. 6 unter N_2-Atmosphäre bei 180° mit Pyromellitsäureanhydrid umgesetzt [77]. Die als Pulver erhaltenen Kondensate waren ebenfalls in polaren Lösungsmitteln fast unlöslich. Sie lösten sich in Schwefelsäure. Auch hier ergaben sich keine befriedigenden Analysenwerte (Tabelle 12 u. 13).

Tabelle 12 : Kondensate der Diaminoverbindungen 5, 6 u. 18 mit Pyromellitsäureanhydrid

Diamin Nr.	Kondensat G	SF		C	H	N
5	86	$(C_{26}H_{14}N_4O_4)_n$	ber.	69,95	3,15	12,55
		$(446,44)_n$	gef.	52,29	2,73	9,84
18	87	$(C_{27}H_{16}N_4O_4)_n$	ber.	70,40	3,48	12,18
		$(460,4)_n$	gef.	49,50	4,23	6,13
6	88	$(C_{25}H_{12}N_4O_4)_n$	ber.	69,44	2,80	12,96
		$(432,43)_n$	gef.	47,52	3,25	8,68

Tabelle 13 : Eigenschaften der Kondensate

Kondensat G	Farbe	Temperatur bei 10% Gewichtsverlust in N_2 (°)
86	braun	565
87	rot-braun	370
88	braun	550

An Hand der erhaltenen Daten können keine eindeutigen Aussagen darüber gemacht werden, ob diesen Produkten tatsächlich eine Polyimidstruktur zuzuordnen ist, da lediglich die im IR-Spektrum auftretenden Imidbanden für ein derartiges Strukturelement im Molekül sprechen. Die Analysenwerte der relativ thermostabilen Produkte (Tabelle 12) können möglicherweise auf Grund unvollständiger Verbrennung der Proben zu niedrig liegen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß das Makromolekül noch eine größere Anzahl Carbonsäuregruppen enthält, d.h. daß der Ringschluß zu Dicarbonsäureimiden nicht vollständig verlaufen ist.

Weitere Untersuchungen darüber wurden nicht durchgeführt.

4.4 Copolykondensationsversuche

Erste Versuche, die imidazolhaltigen Diaminoverbindungen in wechselndem Verhältnis mit den Nylon-6.6-Komponenten Adipoylchlorid sowie Hexamethylendiamin unter den zuvor beschriebenen Bedingungen in DMAc zu copolykondensieren, führten zu Produkten noch unbekannter Zusammensetzung. Ein glatter Reaktionsverlauf war durch die schlech-

te Löslichkeit des Hexamethylendiamins in DMAc erschwert, das erst nach Zugabe des Säuredichlorids im Verlauf der Kondensation in Lösung ging. Die Kondensationsprodukte, die aus diesen uneinheitlich verlaufenden Reaktionen resultierten, fielen beim Einrühren in Methanol/Wasser-Gemische in geringer Ausbeute als zunächst viskose Massen an, die beim Stehen fest wurden. Die Hauptmenge konnte erst durch Einengen der Lösung isoliert werden. Die Kondensationsprodukte sind bereits in Alkohol-Wasser besonders beim Erwärmen recht gut löslich, eine Erscheinung, die bei modifizierten Nyloncopolykondensaten verschiedentlich auftritt [78]. Das bei der "Copolykondensation von Hexamethylendiamin und der m-Diaminoverbindung 6 im Verhältnis 1:1 mit Adipoylchlorid erhaltene Produkt begann ab etwa 265° allmählich zu erweichen (Nylon-6.6 , rein, F. 26o° [79]).

Die Bildung eines entsprechenden Copolyamides durch Grenzflächenkondensation [79] in CCl_4/ Wasser scheiterte an der sehr geringen Löslichkeit der imidazolhaltigen Diaminokomponente 18 in der wäßrigen Phase, die das Hexamethylendiamin gelöst enthielt (Verhältnis HMDA: 18 = 4:1). Es reagierte zunächst ausschließlich Hexamethylendiamin mit Adipoylchlorid zu Produkten niederen Polymerisationsgrades, da das Säurechlorid im Verhältnis zum gelösten Diaminohexan im Überschuß vorlag. Nach kurzer Zeit hydrolysierte noch vorhandenes Säurechlorid vor der gewünschten Reaktion mit der suspendierten heterocyclischen Diaminoverbindung. Im erhaltenen Produkt befand sich unverändertes Bis-aminophenyl-

An Hand der erhaltenen Daten können keine eindeutigen Aussagen darüber gemacht werden, ob diesen Produkten tatsächlich eine Polyimidstruktur zuzuordnen ist, da lediglich die im IR-Spektrum auftretenden Imidbanden für ein derartiges Strukturelement im Molekül sprechen. Die Analysenwerte der relativ thermostabilen Produkte (Tabelle 12) können möglicherweise auf Grund unvollständiger Verbrennung der Proben zu niedrig liegen. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß das Makromolekül noch eine größere Anzahl Carbonsäuregruppen enthält, d.h. daß der Ringschluß zu Dicarbonsäureimiden nicht vollständig verlaufen ist.

Weitere Untersuchungen darüber wurden nicht durchgeführt.

4.4 Copolykondensationsversuche

Erste Versuche, die imidazolhaltigen Diaminoverbindungen in wechselndem Verhältnis mit den Nylon-6.6-Komponenten Adipoylchlorid sowie Hexamethylendiamin unter den zuvor beschriebenen Bedingungen in DMAc zu copolykondensieren, führten zu Produkten noch unbekannter Zusammensetzung. Ein glatter Reaktionsverlauf war durch die schlech-

te Löslichkeit des Hexamethylendiamins in DMAc erschwert, das erst nach Zugabe des Säuredichlorids im Verlauf der Kondensation in Lösung ging. Die Kondensationsprodukte, die aus diesen uneinheitlich verlaufenden Reaktionen resultierten, fielen beim Einrühren in Methanol/Wasser-Gemische in geringer Ausbeute als zunächst viskose Massen an, die beim Stehen fest wurden. Die Hauptmenge konnte erst durch Einengen der Lösung isoliert werden. Die Kondensationsprodukte sind bereits in Alkohol-Wasser besonders beim Erwärmen recht gut löslich, eine Erscheinung, die bei modifizierten Nyloncopolykondensaten verschiedentlich auftritt [78]. Das bei der "Copolykondensation von Hexamethylendiamin und der m-Diaminoverbindung 6 im Verhältnis 1:1 mit Adipoylchlorid erhaltene Produkt begann ab etwa 265° allmählich zu erweichen (Nylon-6.6 , rein, F. 260° [79]).

Die Bildung eines entsprechenden Copolyamides durch Grenzflächenkondensation [79] in CCl_4/ Wasser scheiterte an der sehr geringen Löslichkeit der imidazolhaltigen Diaminokomponente 18 in der wäßrigen Phase, die das Hexamethylendiamin gelöst enthielt (Verhältnis HMDA: 18 = 4:1). Es reagierte zunächst ausschließlich Hexamethylendiamin mit Adipoylchlorid zu Produkten niederen Polymerisationsgrades, da das Säurechlorid im Verhältnis zum gelösten Diaminohexan im Überschuß vorlag. Nach kurzer Zeit hydrolysierte noch vorhandenes Säurechlorid vor der gewünschten Reaktion mit der suspendierten heterocyclischen Diaminoverbindung. Im erhaltenen Produkt befand sich unverändertes Bis-aminophenyl-

-imidazol 18, sowie pulvriges gelbliches Material, das zwischen 24o und 25o° schmolz. In einem analog durchgeführten Testversuch wurde auf diese Weise aus Hexamethylendiamin und Adipoylchlorid in äquivalenten Mengen weißes Nylonprodukt mit einem Schmelzpunkt von 262-65° erhalten.

Aus diesen Versuchen kann man zunächst nur erkennen, daß die Methoden, nach denen durch Kondensation eines Säurechlorids mit einem Diamin allein Polyamide hergestellt werden können, bei der Copolykondensation keine befriedigenden Ergebnisse liefern. Durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der heterocyclischen und der aliphatischen Diaminokomponente ist keine oder zumindest keine gleichmäßige Kondensation zum Copolyamid möglich.

Erfolgversprechender scheint eventuell noch die Kondensation in DMAc/LiCl zu sein, da hier die Reaktionszeit bis zur vollständigen Lösung beider Diaminkomponenten verlängert werden kann, ohne daß das äquimolare Verhältnis von Amino- und Säuregruppen durch Hydrolyse des Säuredichlorids verändert wird.

Weitere Versuche, Copolykondensate durch modifizierte Verfahren zu erhalten, wurden nicht durchgeführt.

4.5 Zusammenfassende Betrachtung der Polyamide

Die hergestellten Polykondensationsprodukte 63-77 aus imidazolhaltigen Diaminoverbindungen und Dicarbonsäuredichloriden sind folgendermaßen zu charakterisieren und zu beurteilen:

Bei der Kondensation findet eine Polyacylierung der Bis-aminophenyl-imidazole mit Dicarbonsäuredichloriden unter Bildung linearer Polyamide statt. Eine eventuelle Verzweigung bzw. Vernetzung der Amidketten durch Nebenreaktionen über die NH-Gruppen der Imidazolkerne mußte zunächst in Betracht gezogen werden. Da jedoch hierbei gebildete N-Acyl-imidazole als reaktive Acylderivate bekannt sind, dürften diese bei der Polykondensation lediglich intermediär auftreten, sodaß letztlich die Bildung linearer ausschließlich über CO-NH-Brücken verknüpfter Polyamide zu erwarten war (Kap. 4.1.1).

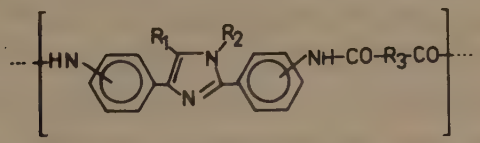
Erhärtet wurde diese Annahme weiterhin dadurch, daß die Polykondensation der Bis-amino-phenyl-imidazole mit substituierter 1-Stellung, bei denen eine Teilnahme des Imidazolringes an der Reaktion ausgeschlossen war, zu ähnlichen Polyamiden führte.

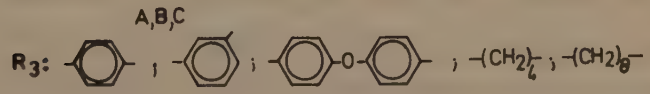
Die IR-Spektren der Polyamide zeigten alle Banden in verbreiterter Form, die bei den als Modellverbindungen herangezogenen und eindeutig charakterisierten Diacetyl- bzw. Dibenzoylderivaten der eingesetzten Diamine aufgetreten waren (Kap. 4.2.1).

In der Literatur [39] sind entsprechende Polyamide mit

Benzimidazolsystemen bekannt, die ebenfalls ausschließlich lineare Kettenstruktur ohne Vernetzung über die NH-Gruppe des Heterocyclus aufweisen.

Die hergestellten Polyamide des Typs A, B und C waren





Polyamide A (63 -67) : R_1= $-CH_3$; R_2= -H; p-substituiertes Diamin 5

Polyamide B (68-72) : R_1=R_2= $-CH_3$; p-substituiertes Diamin 18

Polyamide C (73-77) : R_1=R_2= -H ; m-substituiertes Diamin 6

in organischen polaren Lösungsmitteln wie DMF, DMAc oder NMP in der Regel erst bei Zusatz von anorganischen Salzen hinreichend löslich, eine Erscheinung, die ähnlich gebaute Heterocyclen enthaltende Polykondensate ebenfalls aufzeigen. So sind die von PRESTON [29] hergestellten Polyamide mit Oxadiazol- oder Bithiazoleinheiten nur in DMAc/LiCl oder in Schwefelsäure löslich. Eine Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln wurde bei den Polyamiden beobachtet, die aliphatische oder Äther-Gruppen enthalten. Diese Erscheinung entspricht dem Verhalten der von KÜNZEL [35] synthetisierten, teilweise in DMAc oder NMP löslichen faserbilden-

den Polyamide, die auch Ätherbrücken in der Amidkette enthalten.

Auf Grund der unzureichenden Löslichkeit der Polykondensate in DMF konnten keine Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden. Es konnten lediglich mit Hilfe von Viskositätsmessungen an Polyamidlösungen in DMAc/LiCl Hinweise auf den polymeren Charakter der Produkte des Typs A, B oder C erhalten werden. Die Werte der inhärenten Viskositäten (Tabelle 6) waren außer bei den Kondensaten mit Isophthalsäure vergleichbar mit denen anderer bekannter heterocyclischer Polyamide, die teilweise zu Filmen und Fasern mit guten Eigenschaften verarbeitbar sind. Die Werte für η_{inh} bewegten sich weitgehend unabhängig vom eingesetzten Diamin zwischen o,7 (Adipinsäure-Kondensat) und 2,3 (Diphenylätherdicarbonsäure-Kondensat), wobei mit aromatischen p-ständigen Dicarbonsäuren die höheren η_{inh}-Werte erreicht wurden. Die Isophthalsäure-Kondensate zeigten in ihren Lösungen η_{inh}-Werte von o,6-o,8. In der Literatur [34),8o)] finden sich ähnliche Polyamide mit Thiazol- oder Oxadiazol-einheiten als Heterocyclus in der Hauptkette, die η_{inh}-Werte zwischen o,4 (aliphatische Dicarbonsäure-Kondensate) und 2,2 (Terephthalsäure--Kondensate) aufweisen.

Die Thermostabilitäten der Polyamide 63-77 (Tab. 11) lagen im Bereich ähnlich gebauter heterocyclischer Polyamide. So zeigten z.B. die Imidazol-Polyamide des Typs A Zersetzungspunkte (etwa 1o% Gewichtsverlust) von 525° (Terphthalsäure-Kondensat) bzw. 485° (Isophthalsäure-Kondensat) in

N_2, in Luft lagen diese Werte um 7o-9o° niedriger. Die entsprechenden Polyamide mit Oxadiazol an Stelle des Imidazols haben laut Literaturangaben [34] Zersetzungstemperaturen von 48o° (Terephthalsäure-Kondensat) bzw. 44o° (Isophthalsäure-Kondensat) in N_2, die in Luft um nur etwa 2o° niedriger liegen. Ähnliche benzimidazolhaltige Polyamide [39] sind in Luft bis um 45o° (Terephthalsäure-Kondensat), 4oo° (Isophthalsäure-Kondensat) bzw. 3oo° (Sebacinsäure-Kondensat) beständig.

Allgemein waren die neu hergestellten Imidazol-Polyamide mit ausschließlich aromatischen und heterocyclischen Ringen in der Hauptkette in Luft bis über 4oo° stabil, die Polyamide mit zusätzlichen aliphatischen Kettengliedern zersetzten sich bei etwa um 7o-1oo° tieferen Temperaturen.

In Stickstoff lagen die Zersetzungsbereiche jeweils um etwa 1oo° höher (über 5oo bzw. 4oo°).

Die Polykondensate 65, 7o und 75 (Diphenylätherdicarbonsäure-Kondensate) besaßen von allen hergestellten Polyamiden die günstigsten Eigenschaften im Hinblick auf eine optimale Kombination von Löslichkeit, Faserbildungsvermögen und Thermostabilität (Tabelle 14). Ihre Lösungen besaßen die

Tabelle 14 : Gegenüberstellung von Thermostabilität und Faserbildungsvermögen (als Parameter für eventuelle Verarbeitbarkeit) in Abhängigkeit von der eingesetzten Dicarbonsäure

Carbonsäure	Thermostabilität	Faserbildungsvermögen aus d. Rk.-Lsg.
HOOC-φ-O-φ-COOH	++	++
HOOC-φ-COOH	++	-
HOOC-$(CH_2)_n$-COOH	+	+

φ = p-phenylen; n= 4,8
++ = sehr gut; + = gut ; - = schlecht

höchsten Werte für η_{inh} (1,9-2,3) und bildeten beim Ausfällen Fadenknäuel. Zum andern zeigten die TGA-Kurven dieser Polyamide in Luft erst über 420° und in N_2 über 500° rapide Gewichtsabnahme.

Im Gegensatz dazu lagen die Thermostabilitäten der entsprechenden Terephthalsäure-Kondensate zwar etwas höher, jedoch bildeten sie beim Ausfällen spröde, harte und sehr schwerlösliche Produkte, die im Hinblick auf eine eventuelle Verarbeitbarkeit vergleichsweise ungünstig erschienen.

Die Polykondensate mit aliphatischen Dicarbonsäuren fielen dagegen als faserige Substanzen an, doch lagen deren Zersetzungsbereiche bis zu 100° unter denen der aromatischen Dicarbonsäuren. Für Polyamide, die aliphatische Kettenglieder enthalten, zeigten sie damit dennoch eine bemerkenswerte thermische Beständigkeit.

Die Polyamide wurden ausschließlich in Form ihrer ausgefällten und extrahierten Rohprodukte untersucht. Eine Verbesserung der Eigenschaften nach weiterer Bearbeitung wie z. B. Verstrecken von Fäden und Filmen ist zu erwarten.

Die erwartete höhere Thermostabilität der Polyamide des Typs A, die das Imidazolringsystem mit freier Iminogruppe enthalten, im Vergleich zu den Polyamiden des Typs B mit N-substituierten Imidazoleinheiten konnte nur in geringem Ausmaß beobachtet werden (jeweils 20-40° höhere Zersetzungstemperaturen der entsprechenden Polyamide des Typs A). Offenbar ist eine zusätzlich erhoffte Assoziatbildung der Polyamidketten über NH···N-Wasserstoffbrücken des Imidazols bei unsubstituier-

ter Iminogruppe in den Polyamiden A wegen der benachbarten sperrigen Substituenten aus sterischen Gründen erschwert bzw. nicht möglich. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Polymerketten dürfte daher in der Hauptsache auf die Amidgruppen beschränkt sein.

5. Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit dem KOFLER-Heizmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden von KBr-Preßlingen der Verbindungen mit einem PERKIN-ELMER-257-Spektrometer aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit einem VARIAN-MAT-111-Massenspektrometer hergestellt. Eine Berechnung der prozentualen Peakhöhe, bezogen auf den Basispeak, konnte mit den von diesem Gerät gelieferten Spektren nicht durchgeführt werden.

Die NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN-A-6oA-Kernresonanzspektrometer aufgenommen.

Die Thermostabilitätsuntersuchungen der Polyamide bzw. -imide zwischen 2o und 8oo° wurden mit einem METTLER-Thermoanalyzer 2 durchgeführt, wobei TGA- und DTG-Kurve gleichzeitig aufgenommen wurden. Die Aufheizrate betrug 6°/ Minute. Es wurden Proben von 2o-5o mg eingewogen. Als Bezugssubstanz für das DTG-Diagramm wurden jeweils 15o mg Al_2O_3 mit der Substanzprobe zusammen erhitzt.

Die Viskositätsmessungen von η_{rel} wurden bei 2o° (Thermostat mit ± o,1° Genauigkeit) mittels eines OSTWALD-Viskosimeters in DMAc, das 5% LiCl enthielt, durchgeführt. Es wurden jeweils etwa 1o Meßwerte mit einer Übereinstimmung von ± o,3 sec bestimmt und deren Mittelwert zur Berechnung von η_{rel} verwendet.

A. Darstellung der monomeren Verbindungen

2.4(5)-Bis-(p-acetylamino-phenyl)-5(4)-methyl-imidazol (1o)

o,5 g (o,oo135 Mol) 2.4(5)-Bis-(p-amino-phenyl)--5(4)-methyl-imidazol·3 HCl (5) und o,33 g wasserfreies Na-Acetat werden in 1o ml Acetanhydrid 5 Std. im Wasserbad auf 8o° erwärmt und anschließend mit wäßriger Sodalösung neutralisiert. Die anfallende gelbliche Substanz wird nach Kochen mit Aktivkohle aus Äthanol unter Zusatz von wenig Wasser umkristallisiert und bildet ein weißes feinkristallines Pulver.

F. 228-36° (Zers.)			C	H	N
$C_{2o}H_{2o}N_4O_2 \cdot H_2O$	(366,43)	ber.	65,56	6,o5	15,29
		gef.	65,66	6,o3	15,32

nach Trocknen i.V. bei 12o°:

F. 236-39° (Zers.)			C	H	N
$C_{2o}H_{2o}N_4O_2$	(348,41)	ber.	68,95	5,79	16,o8
		gef.	67,88	6,o4	15,81

Massenspektrum: m/e: 348, $C_{2o}H_{2o}N_4O_2$, M^+; m/e: 3o6, M^+-CO-CH_2; m/e: 264, M^+- 2CO-CH_2

2.4(5)-Bis-(p-benzoylamino-phenyl)-5(4)-methyl-imidazol (11)

o,5 g Diaminhydrochlorid 5 werden mit 3 ml Benzoylchlorid versetzt.Unter Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbad wird solange verd. NaOH zugegeben, bis das Benzoylchlorid vollständig hydrolysiert ist und die Reaktionsmi-

schung schwach alkalisch reagiert. Das ausgeschiedene Produkt wird aus DMF/Äthanol umkristallisiert.

feinkristallines weißes Pulver, F. 26o-62° (Zers.)

$C_{3o}H_{24}N_4O_2$ (472,55)

	C	H	N
ber.	76,25	5,12	11,86
gef.	76,6o	5,o3	12,o2

Massenspektrum: m/e: 472, $C_{3o}H_{24}N_4O_2$, M^+; m/e: 367, M^+-CO-C_6H_5
m/e: 262, M^+- 2 CO-C_6H_5

2.4(5)-Bis-(m-acetylamino-phenyl)-imidazol (12)

Darstellung analog 1o , ohne Zusatz von Na-Acetat.

feinkristallines weißes Pulver, F. 154-56° (A.)

$C_{19}H_{18}N_4O_2$ (334,38)

	C	H	N
ber.	68,24	5,42	16,76
gef.	68,28	5,47	16,62

Massenspektrum: m/e: 334, $C_{19}H_{18}N_4O_2$, M^+; m/e: 292,
M^+- CO-CH_2; m/e: 25o, M^+- 2 CO-CH_2

2.4(5)-Bis-(m-benzoylamino-phenyl)-imidazol (13)

Darstellung analog 11.

feinkristallines weißes Pulver, F. 234-36° (A.)

$C_{29}H_{22}N_4O_2$ (458,55)

	C	H	N
ber.	75,98	4,83	12.21
gef.	75,75	4,76	12,19

Massenspektrum: m/e: 458, $C_{29}H_{22}N_4O_2$, M^+; m/e: 353,
M^+-CO-C_6H_5; m/e: 248, M^+- 2 CO-C_6H_5

N-Methylierung des 2.4(5)-Diphenyl-5(4)-methyl-imidazols (19)

1. Darstellung des Ag-Salzes von 19

5g (o,o213 Mol) 19 werden in 7o ml DMF und 4o ml konz. NH_3 gelöst. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 4 g $AgNO_3$ (o,o237 Mol) in gesättigter wäßriger Lösung zugetropft. Das ausgefallene Ag-Salz wird abgesaugt und mit verd. Alkohol gewaschen.

2. Umsetzung des Ag-Salzes mit CH_3J:

a) Darstellung des 2.5-Diphenyl-1.3.4-trimethyl-imidazoliumjodids (25)

Das nach 1. erhaltene Ag-Salz wird in etwa 25o ml Benzol aufgeschlämmt. Nach Abziehen von etwa 1oo ml Flüssigkeit (azeotrope Destillation von Alkohol- und Wasserresten) werden 3,37 g (o,o266 Mol) CH_3J zugegeben und 8 Std. am Rückfluß gekocht. Nach erneuter Zugabe von 3,37 g CH_3J wird nochmals 2 Std. erhitzt. Benzol und überschüssiges CH_3J werden danach abgezogen. Der überwiegend aus AgJ bestehende Rückstand wird erschöpfend mit verd. Alkohol (1:1) ausgekocht. Aus der Lösung kristallisiert das Jodid 25 in langen schwach gelblichen Nadeln. Ausbeute: 3,6 g (43,5%)

F. 75° (Zers., Schmelze dann 218°)

$C_{18}H_{19}JN_2$ (39o,28)

	C	H	N
ber.	55,4o	4,9o	7,16
gef.	55,o1	4,82	7,o5

Massenspektrum: m/e: 248, $C_{17}H_{16}N_2$, M^+-CH_3J; m/e: 234, M^+-14

b) Darstellung des 1.5-Dimethyl-2.4-diphenyl-imidazol (2o)

Die Umsetzung des Ag-Salzes mit CH_3J erfolgt wie unter a) beschrieben, wobei jedoch mit der äquivalenten Menge CH_3J (3,o4 g, o,o213 Mol) umgesetzt wird. Nach Abziehen des Benzols wird der Rückstand dreimal mit je 3oo ml verd. Alkohol extrahiert. Aus den Filtraten scheidet sich das Imidazol zunächst ölig ab, bildet jedoch beim Stehen farblose Nadeln.

Ausbeute (nach Aufarbeiten der Mutterlaugen): 3 g (56,7%)

F. 142-45°

$C_{17}H_{16}N_2$ (248,33)

	C	H	N
ber.	82,23	6,49	11,28
gef.	82,19	6,74	11,26

Massenspektrum: m/e: 248, $C_{17}H_{16}N_2$, M^+; m/e: 234, M^+-14

2.4-Bis-(p-nitro-phenyl)-1.5-dimethyl-imidazol (23)

5 g (o,o2o6 Mol) 2o werden bei o-5° langsam unter Rühren zu 3o ml konz. HNO_3 (d= 1,52) gegeben. Die rote Lösung wird auf Eis gegossen, wobei die Dinitroverbindung zunächst als schmieriges gelbes Produkt anfällt, das nach einiger Zeit fest wird. Die Substanz wird aus DMF/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 4,75 g (93,5%)

F. 252-54°

$C_{17}H_{14}N_4O_4$ (338,33)

	C	H	N
ber.	6o,35	4,17	16,56
gef.	6o,64	4,16	16,57

Massenspektrum: m/e: 338, $C_{17}H_{14}N_4O_4$, M^+; m/e: 324, M^+-14

IR-Spektrum: 1515 und 134o cm^{-1} , $-NO_2$

Pikrat von 23: Aus einer alkoholischen Lösung von 23 mit wäßriger Pikrinsäurelösung.

F. 22o-22°

$C_{23}H_{17}N_7O_{11}$ (567,43)

	C	H	N
ber.	48,7o	3,o2	17,28
gef.	48,61	3,12	17,3o

2.4-Bis-(p-amino-phenyl)-1.5-dimethyl-imidazol (18)

18,o g (o,o532 Mol) 23 werden allmählich unter Rühren zu einer Mischung von 72,o g (o,3192 Mol) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 36o ml konz. HCl gegeben und 3 Std. im Wasserbad auf 7o° erwärmt. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird abgesaugt.

Ausbeute: 25,3 g (87%)

Das Salz wird in wenig Wasser gelöst und in 3oo ml 2o%ige KOH eingerührt. Das ausfallende schwach gelbliche Produkt wird aus Alkohol/Wasser (1:1) umkristallisiert.

Ausbeute: 12,2 g (84,5%)

F. 115°

$C_{17}H_{18}N_4$ (278,38)

	C	H	N
ber.	73,35	6,52	2o,13
gef.	73,o4	6,57	2o,11

Massenspektrum: m/e: 278, $C_{17}H_{18}N_4$, M^+; m/e: 264, M^+-14

Trihydrochlorid von 18: Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von 18.

F. 24o-45° (Zers.)

$C_{17}H_{21}Cl_3N_4$ (387,76)

	C	H	N	Cl
ber.	52,65	5,46	14,45	27,43
gef.	53,15	5,56	14,24	27,64

Pikrat von 18: Aus einer alkoholischen Lösung von 18 mit wäßriger Pikrinsäurelösung.

F. 230-35°

$C_{23}H_{21}N_7O_7$ (507,48)

	C	H	N
ber.	54,44	4,17	19,32
gef.	54,20	3,67	19,43

Diacetylderivat von 18: Darstellung analog 10, ohne Zusatz von Na-Acetat, feinkristallines weißes Pulver aus Äthanol.

F. 175° (Sintern, 240° Schmelze, danach erneute Kristallisation und Schmelze bei 306°)

$C_{21}H_{22}N_4O_2$ (362,44)

	C	H	N
ber.	69,59	6,12	15,46
gef.	(68,16)	6,16	15,61

Massenspektrum: m/e: 362, $C_{21}H_{22}N_4O_2$, M^+; m/e: 348, M^+-14; m/e: 320, $M^+-CO-CH_2$

NMR-Spektrum (in DMSO) : δ = 2,1-2,2 (6H = Protonen der beiden Acetylgruppen), δ = 3,7 (3H = Protonen der $C-CH_3$-Gruppe am Imidazol), δ = 4,2-4,7 (3H = Protonen der $N-CH_3$-Gruppe am Imidazol), δ = 7,6-8,0 (8H = Aromatenprotonen), δ = 11,1-11,5 (2H = Protonen der beiden Amidgruppen, mit D_2O austauschbar)

Dibenzoylderivat von 18: Darstellung analog 11, feinkristallines weißes Pulver aus DMF/Äthanol.

F. 240° (sintern, Schmelze bei 285-90°)

$C_{31}H_{26}N_4O_2$ (486,58)

	C	H	N
ber.	76,52	5,37	11,51
gef.	(74,52)	5,24	11,90

Massenspektrum: m/e: 486, $C_{31}H_{26}N_4O_2$, M^+; m/e: 472, M^+-14; m/e: 381, $M^+-CO-C_6H_5$; m/e: 276, $M^+-2CO-C_6H_5$

2.4-Bis-(p-hydroxy-phenyl)-1.5-dimethyl-imidazol (26)

2 g (0,0072 Mol) Diaminoverbindung 18 werden in

8 ml H_2O u. 6 ml H_2SO_4 gelöst und bei o-5° mit einer Lösung von 1 g (o,o144 Mol) $NaNO_2$ in 5 ml Wasser diazotiert. Die Diazoniumsalzlösung wird in 1oo ml 2n H_2SO_4 verkocht. Nach Abkühlen wird filtriert und ammoniakalisch gemacht, wobei sich ein gelbes Produkt abschied,das nach Umkristallisieren aus verd. Äthanol weiße Blättchen bildet.

Ausbeute: 9oo mg (44,5%)

F. 189-92°

$C_{17}H_{16}N_2O_2$	(28o,33)		C	H	N
		ber.	72,84	5,75	9,99
		gef.	(7o,32)	5,8o	1o,o7

Massenspektrum: m/e: 266, M^+-14

Pikrat von 26: Aus einer alkoholischen Lösung von 26 mit wäßriger Pikrinsäurelösung.

F. 24o-42°

$C_{23}H_{19}N_5O_9$	(5o9,45)		C	H	N
		ber.	54,23	3,76	13,75
		gef.	53,25	3,62	13,95

2.4-Bis-(m-nitro-phenyl)-1-methyl-imidazol (31)

5 g (o,o1615 Mol) 2.4(5)-Bis-(m-nitro-phenyl)-imidazol (29) werden in einer Lösung von 1oo ml DMF und 4o ml konz. NH_3 mit 3,15 g (o,o179 Mol) $AgNO_3$ in 3o ml Wasser versetzt. Das ausgeschiedene hellgelbe Ag-Salz wird analog wie bei der Darstellung von 2c mit der äquivalenten Menge CH_3J (2,32 g, o,o162 Mol) umgesetzt. Der nach Abziehen des Benzols verbleibende Rückstand wird mit Äthanol extrahiert. Das Rohprodukt wird aus DMF/Äthanol umkristallisiert, wobei 2,5 g Ausgangsprodukt isoliert werden.Aus der mit Wasser

verdünnten Mutterlauge scheiden sich 1,6 g (31%) der N-Methylverbindung 31 ab.

F. 17o-72° (A.)

$C_{16}H_{12}N_4O_4$ (324,3o)

	C	H	N
ber.	59,26	3,72	17,23
gef.	59,2o	3,62	17,1o

Massenspektrum: m/e: 324, $C_{16}H_{12}N_4O_4$, M^+; m/e: 31o, M^+-14

Pikrat von 31: Darstellung aus Äthanol/Wasser mit wäßriger Pikrinsäurelösung.

F. 215-2o° (Zers.)

$C_{22}H_{15}N_7O_{11}$ (553,42)

	C	H	N
ber.	47,75	2,73	17,72
gef.	(48,68)	2,77	17,89

2.4-Bis-(m-amino-phenyl)-1-methyl-imidazol (27)

3,24 g (o,o1 Mol) Dinitroverbindung 31 werden analog der Darstellung von 18 mit 13,5 g (o,o6 Mol) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ reduziert und das Sn-Salz mit 2o%iger KOH zersetzt, wobei das Diamin 31 als schmieriges, schlecht kristallisierendes Produkt anfällt.

Ausbeute: 1,9 g (72%)

F. 1o8- 15° (A./W.)

$C_{16}H_{16}N_4$ (264,34)

	C	H	N
ber.	72,7o	6,1o	21,2o
gef.	72,o7	6,14	21,25

Massenspektrum: m/e: 264, $C_{16}H_{16}N_4$, M^+; m/e: 25o, M^+-14

Trihydrochlorid von 27: Durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von 27.

F. 245-5o° (Zers.)

$C_{16}H_{16}N_4 \cdot 3HCl \cdot H_2O$ (391,75)

	C	H	N	Cl
ber.	49,o6	5,4o	14,3o	27,15
gef.	48,88	5,38	14,64	27,55

Pikrat von 27: Darstellung mit wäßrig/alkoholischer Pikrinsäurelösung.

F. 204-10° (Zers.)

$C_{22}H_{19}N_7O_7$ (493,45)

	C	H	N
ber.	53,55	3,88	19,87
gef.	53,88	3,99	19,97

Diacetylderivat von 27: Darstellung analog 10, ohne Zusatz von Na-Acetat, weißes Pulver aus A./W.

F. 140-45°

$C_{20}H_{20}N_4O_2$ (348,41)

	C	H	N
ber.	68,95	5,79	16,08
gef.	68,71	5,94	16,20

Massenspektrum: m/e: 348, $C_{20}H_{20}N_4O_2$,M^+; m/e: 334, M^+-14; m/e: 306, M^+- CO-CH_2; m/e: 364, M^+- 2CO-CH_2

2-Amino-4(5)-(p-nitro-phenyl)-imidazol (34)

16,5 g (0,07 Mol) p-Nitro-phenacylamin·HCl·H_2O werden in 400 ml Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Unter Rühren werden 6 ml Eisessig und 9 g (0,214 Mol) Cyanamid zugegeben. Mit 10%iger NaOH wird die Lösung auf einen pH von 4,5 eingestellt und 1 Std. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich braune schmierige Produkte abscheiden. Die Reaktionsmischung wird noch heiß filtriert. Nach dem Abkühlen wird das Filtrat mit verd. NH_3 schwach ammoniakalisch gemacht, wobei sich das rote Imidazol 34 abscheidet. Es wird aus Wasser umkristallisiert und bildet tiefrote Nadeln.

Ausbeute: 6 g (45%)

F. 215-17°

$C_9H_8N_4O_2$ (204,20)

	C	H	N
ber.	52,94	3,95	27,44
gef.	53,00	3,84	27,10

Massenspektrum: m/e: 2o4, $C_9H_8N_4O_2$, M^+

Pikrat von 34: Darstellung mit wäßrig/alkoholischer Pikrinsäurelösung.

F. 26o-64°

$C_{15}H_{11}N_7O_9$ (433,31)

	C	H	N
ber.	41,58	2,56	22,63
gef.	41,6o	2,32	22,71

2-Amino-4(5)-(m-nitro-phenyl)-imidazol (35)

15,1 g (o,o7 Mol) m-Nitrophenacylamin·HCl werden analog wie bei der Darstellung von 34 mit 9 g (o,214 Mol) Cyanamid zum m-Nitrophenyl-imidazol 35 umgesetzt, das beim Umkristallisieren aus Wasser orangerote Nadeln bildet.

Ausbeute: 1o,3 g (68,6%)

F. 188-9o°

$C_9H_8N_4O_2$ (2o4,2o)

	C	H	N
ber.	52,94	3,95	27,44
gef.	52,94	3,83	27,29

Massenspektrum: m/e: 2o4, $C_9H_8N_4O_2$, M^+

Pikrat von 35: Darstellung mit wäßrig/alkoholischer Pikrinsäurelösung.

F. 28o-81°

$C_{15}H_{11}N_7O_9$ (433,31)

	C	H	N
ber.	41,58	2,56	22,63
gef.	41,63	2,5o	22,54

2-Amino-4(5)-(p-amino-phenyl)-imidazol (36)

2,o4 g (o,o1 Mol) 2-Amino-4(5)-(p-nitro-phenyl)-imidazol (34) werden mit 7,o5 g (o,o3 Mol) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 4o ml konz. HCl analog der Darstellung von 18 reduziert.

Das entstehende Sn-Salz wird in wäßriger Lösung mit H_2S zersetzt. Das nach Abfiltrieren des Zinnsulfids erhaltene HCl-saure Filtrat wird eingeengt und mit Sodalösung alkalisch gemacht. Das erhaltene Diamin bildet aus Wasser perlmuttglänzende Plättchen, die mit dem von PYMAN [44] hergestellten Produkt identisch sind.

Ausbeute: 1,5 g (8o%)

F. 148° (Lit. : F. 148°) des Monohydrates

Massenspektrum: m/e: 174, $C_9H_{10}N_4$, M^+

Diacetylderivat von 36: Darstellung nach PYMAN [44]. (38)

F. 31o° (A.), (Lit. : über 3oo°)

Massenspektrum: m/e: 258, $C_{13}H_{14}N_4O_2$, M^+; m/e: 216, $M^+ - CO-CH_2$;
m/e: 174, $M^+ - 2CO-CH_2$

Dibenzoylderivat von 36: Darstellung analog 11, weiße Kristalle aus DMF/Wasser. (39)

F. 28o-84°(Zers.)

$C_{23}H_{18}N_4O_2$ (382,43)

	C	H	N
ber.	72,24	4,74	14,65
gef.	(7o,o7)	5,o2	14,11

Massenspektrum: m/e: 277, $M^+ - CO-C_6H_5$; m/e: 172, $M^+ - 2\ CO-C_6H_5$

2-Amino-4(5)-(m-amino-phenyl)-imidazol (37)

Darstellung analog der der p-Verbindung 36. Beim Umkristallisieren aus Wasser fällt das Diamin 37 zunächst ölig an und bildet dann ein weißes kristallines Halbhydrat.

Ausbeute: 8,9 g (7o%)

F. 127-3o° (Sintern bei etwa 1oo°) des Halbhydrates

$C_9H_{10}N_4 \cdot 1/2\ H_2O$ (183,22)

	C	H	N
ber.	59,oo	6,o5	3o,58
gef.	58,28	6,29	3o,56

Massenspektrum: m/e: 174, $C_9H_{1o}N_4$, M^+

Dihydrochlorid von 37: Aus dem H_2S-Filtrat des Sn-Salzes beim Einengen.

F. 23o-35° (Sintern bei etwa 1oo°) des Monohydrates

$C_9H_{1o}N_4 \cdot 2HCl \cdot H_2O$ (265,16)	C	H	N	Cl
ber.	4o,77	5,32	21,13	26,74
gef.	4o,96	5,3o	21,1o	26,95

Massenspektrum: m/e: 174, $C_9H_{1o}N_4$

F. 23o-35° (nach Trocknen i.V. bei 12o°)

$C_9H_{1o}N_4 \cdot 2HCl$ (247,14)	C	H	N	Cl
ber.	43,74	4,89	22,67	28,69
gef.	43,3o	4,87	22,96	28,34

Massenspektrum: m/e: 174, $C_9H_{1o}N_4$

Pikrat von 37: Darstellung mit wäßrig/alkoholischer Pikrinsäurelösung.

F. 23o-35°

$C_{15}H_{13}N_7O_7$ (4o3,33)	C	H	N
ber.	44,67	3,25	24,31
gef.	44,99	3,3o	24,16

Diacetylderivat von 37: Darstellung analog der des p-Derivates 38. (4o)

F. 265-67° (A.)

$C_{13}H_{14}N_4O_2$ (258,29)	C	H	N
ber.	6o,45	5,46	21,69
gef.	6o,71	5,64	21,86

Massenspektrum: m/e: 258, $C_{13}H_{14}N_4O_2$, M^+; 216, $M^+ - CO-CH_2$;
m/e: 174, $M^+ - 2CO-CH_2$

Dibenzoylderivat von 37: Darstellung analog 11, weiße Kristalle aus DMF/Wasser. (41)

F. 3o7-1o°

$C_{23}H_{18}N_4O_2$ (382,43)	C	H	N
ber.	72,24	4,74	14,65
gef.	(7o,94)	4,95	14,97

Massenspektrum: m/e: 382, $C_{23}H_{18}N_4O_2$, M^+; 277, $M^+ - CO-C_6H_5$;
m/e: 272, $M^+ - 2CO-C_6H_5$

Kondensationsprodukte der 2-Amino-4(5)-nitrophenyl-imidazole mit Dicarbonsäuredichloriden:

N.N'-Bis-[4(5)-(p-nitro-phenyl)-imidazolyl-(2)]-terephthalsäurediamid (43)

2,o4 g (o,o1 Mol) 2-Amino-4(5)-(p-nitro-phenyl)--imidazol (34) werden in 15 ml frisch destilliertem DMAc gelöst und mit 1,39 ml (o,o1 Mol) Triäthylamin versetzt. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 1,o2 g (o,oo5 Mol) frisch umkristallisiertes Terephthaloylchlorid auf einmal zugegeben. Es wird 3 Std. weitergerührt, wobei sich ein gelbes Produkt abscheidet. Die Mischung wird in Wasser eingerührt, das Kondensat 43 abgesaugt, mit Wasser chloridfrei gewaschen und aus DMF umkristallisiert.

Ausbeute: 2,2 g (82%)

F. über 33o°

$C_{26}H_{18}N_8O_6$ (538,49)

	C	H	N
ber.	57,99	3,37	2o,81
gef.	58,27	3,37	2o,65

Massenspektrum: m/e: 2o4, $C_9H_8N_4O_2$

Darstellung der Dicarbonsäurediamide 44-5o analog der Synthese von 43 aus den 2-Amino-4(5)-nitrophenyl-imidazolen 34 und 35 mit den entsprechenden aromatischen bzw.aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden.

Ausbeuten: zwischen 67 und 94%

Schmelzpunkte sowie Analysendaten s. Tabelle 2 (Kap. 3.2.2)

Reduktionsversuch der Dinitroverbindung 43 mit Phenylhydrazin zum N.N'-Bis-[4(5)-(p-amino-phenyl)-imidazolyl-(2)]-terephthalsäurediamid

In eine siedende Mischung (Kp. 155°) von 3o ml Anisol und 6 ml Phenylhydrazin werden unter Rühren innerhalb von 3o Minuten 3 g (o,oo56 Mol) Dinitroverbindung 43 zugegeben, wobei mäßige N_2-Entwicklung eintritt. Danach wird weitere 3o Minuten unter Überleiten von N_2 erhitzt. Das aus der tiefroten Lösung sich abscheidende braunrote Produkt wird abgesaugt, mit Anisol und Äther gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Die entstehenden weißen Nadeln sind nach Schmelzpunkt, Analyse, Massenspektrum und IR-Spektrum identisch mit dem Terephthalsäure-bis-phenylhydrazid.
Die analoge Reduktion der Dinitroverbindungen 44-5o liefert die entsprechenden Dicarbonsäure-bis-phenylhydrazide.

Versuch zur Darstellung des 4(5)-Amino-2-(p-nitro-phenyl)-imidazols (52)

Zu einer Suspension von 9,55 g (o,o31 Mol) p-Nitro-benzimino-benzylthioäther·HCl in 2,5 ml Pyridin und 4o ml $CHCl_3$ werden bei Raumtemperatur unter Überleiten von N_2 1,75g (o,o31 Mol) frisch destilliertes Aminoacetonitril gegeben. Es bildet sich ein orangerotes öliges Produkt, das beim Stehen über Nacht bei 0° tiefrot wird. Nach Zugabe von 3o ml

8%iger alkoholischer HCl scheidet sich ein zunächst gelbes Hydrochlorid in Nadeln aus, das sich an der Luft rot verfärbt.

Ausbeute: 2,8 g (32,5%)

F. ab etwa 21o° unter rascher Schwarzfärbung

$C_9H_8N_4O_2 \cdot 2HCl$ (277,12)

	C	H	N
ber.	39,oo	3,61	2o,2o
gef.	45,94	3,66	19,57

Pikrat von 52: Mit wäßrig/alkoholischer Pikrinsäurelösung.

F. 285-87° (Zers.)

$C_{15}H_{11}N_7O_9$ (433,31)

	C	H	N
ber.	41,58	2,56	22,63
gef.	45,24	2,29	22,26

Versuch zur Darstellung des 4(5)-Amino-2-(p-amino-phenyl)--imidazols (53)

3 g (o,o1o8 Mol) des Hydrochlorids 52 werden bei 0° allmählich zu einer Mischung von 7,35 g (o,o324 Mol) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ gegeben und 5 Std. weitergerührt. Nach Stehen über Nacht bei 0° wird die Salzsäure bei 5o° im Vakuum abgezogen und die Lösung des Rückstandes mit H_2S entzinnt. Aus dem eingeengten Filtrat wird ein rosafarbenes Hydrochlorid erhalten, das sich schnell dunkel verfärbt.

Ausbeute: 1,5 g (56%)

F. 24o-45° (Zers.)

$C_9H_{1o}N_4 \cdot 2HCl$ (247,14)

	C	H	N
ber.	43,74	4,89	22,67
gef.	45,41	4,46	2o,68

1.5-Bis-(N-benzamidino)-naphthalin (57)

Eine Mischung von 14,1 g (o,1365 Mol) Benzonitril, 1o,8 g (o,o683 Mol) 1.5-Diamino-naphthalin (54) und 18,2 g (o,1365 Mol) $AlCl_3$ werden in der Schmelze bei 18o° (Rückflußkühler für das eingesetzte Benzonitril) eine Std. gerührt. Die abgekühlte Schmelze wird mit verd. HCl extrahiert, wobei der größte Teil des Schmelzkuchens in Lösung geht. Die Filtrate werden mit Tierkohle entfärbt. Beim Abkühlen scheiden sich weiße Nadeln des Dihydrochlorids aus.

Ausbeute: 28,o g (94%)

F. 245-5o°

$C_{24}H_{2o}N_4 \cdot 2HCl$ (437,39)

	C	H	N	Cl
ber.	65,91	5,o7	12,81	16,21
gef.	65,91	5,o6	12,75	16,28

Massenspektrum: m/e: 364, $C_{24}H_{2o}N_4$

Das Hydrochlorid wird in heißem Wasser gelöst und mit verd. NaOH zersetzt. Das freie Amidin 57 wird aus viel Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 18,2 g (75%, bezogen auf das Diaminonaphthalin)

F. 315- 17°(Zers.)

$C_{24}H_{2o}N_4$ (364,46)

	C	H	N
ber.	79,o9	5,53	15,37
gef.	79,29	5,67	15,36

Die Verbindung 57 ist analytisch mit dem auf andere Weise von GAUTIER [68] erhaltenen Amidin identisch.

Massenspektrum: m/e: 364, $C_{24}H_{2o}N_4$, M^+

1.5-Bis-[N-(N'-hydroxy-benzamidino)]-naphthalin (59)

3,65 g (o,o1 Mol) Bisamidin 57 und 2,o7 g (o,o3 Mol) $NH_2OH \cdot HCl$ werden in der Hitze in wäßrigem Äthanol gelöst, mit konz. NH_3 gerade ammoniakalisch gemacht und 2 Std. am Rückfluß gekocht, wobei sich allmählich rosa Kristalle abscheiden, die beim Umkristallisieren aus Äthanol weiß werden.

Ausbeute: 2,8 g (71%)

F. 26o° (Zers.)

$C_{24}H_{2o}N_4O_2$ (396,46)

	C	H	N
ber.	72,71	5,o8	14,13
gef.	72,51	4,84	14,o3

1.5-Bis-[N-(p-nitro-benzamidino)]-naphthalin (58)

Eine Mischung von o,5 g 54 (o,oo32 Mol), o,94 g $AlCl_3$ (o,oo64 Mol) und o,85 g (o,oo64 Mol) p-Nitrobenzonitril wird im Bombenrohr 4 Std. auf 19o° erhitzt. Das enstandene schwarze Produkt wird mit Äthanol extrahiert. Die gelben Filtrate werden mit verd. KOH alkalisch gemacht, wobei das Nitroamidin ausfällt. Es wird aus DMF/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: o,8 g (55%)

F. über 33o°

$C_{24}H_{18}N_6O_4$ (454,46)

	C	H	N
ber.	63,5o	3,99	18,5o
gef.	63,48	4,o8	18,71

Massenspektrum: m/e: 454, $C_{24}H_{18}N_6O_4$, M^+

IR-Spektrum: 152o und 134o cm^{-1}, $-NO_2$

Cyclisierungsversuche zum 2.7-Diphenyl-naphthalino[1.2-d,5.6-d']diimidazol (61)

a) Zu 1,7 g (o,oo68 Mol) Amidoxim 59 in 1o ml Benzol und 5 ml Pyridin werden unter Eiskühlung innerhalb von 15 Minuten 2,4 g (o,o136 Mol) Benzolsulfochlorid in 5 ml Benzol getropft. Nach etwa 3o Minuten geht das Amidoxim in Lösung und die Abscheidung eines weißen Produktes beginnt, das mit dem Bisamidin 57 identisch ist.

b) Eine Lösung von 7,34 g (o,o2 Mol) Bisamidin 57 in 8o ml Methanol und 4o ml 1n HCl wird mit 14 ml einer 2,85 m NaOCl-Lösung versetzt, wobei ein orangegelber Niederschlag entsteht. Nach 5 Minuten wird unter Rühren eine gesättigte wäßrige Lösung von 5,52 g (o,o52 Mol) Na_2CO_3 zugegeben. Die Mischung wird 3o Minuten am Rückfluß gekocht, wobei sich der Niederschlag wieder auflöst. Aus der Lösung kristallisieren 4,5 g Bisamidin, verunreinigt mit roten Zersetzungsprodukten.

B. Darstellung der polymeren Verbindungen

Sämtliche zur Kondensation eingesetzten Diaminoverbindungen werden vor der Umsetzung durch Umkristallisieren bzw. durch Destillation hochgereinigt.

Das verwendete Dimethylacetamid wird durch Destillation über P_2O_5 absolutiert.

Zur Herstellung der LiCl-haltigen DMAc-Lösung wird bei 140° i.V. getrocknetes LiCl verwendet.

1. Darstellung der Polyamide aus 2.4(5)-Bis-(amino-phenyl)--imidazolen und Dicarbonsäuredichloriden

Poly-{p-phenylen-amer-alt-[5(4)-methyl-imidazolylen-(2.4(5))--amer]-alt-p-phenylen-amer-alt-terephthalamidamer} (63)

(Polyamid aus 2.4(5)-Bis-(p-amino-phenyl)-5(4)-methyl-imidazol (5) und Terephthaloylchlorid)

o,oo25 Mol (933,8 mg) Diaminoverbindung 5 (Trihydrochlorid) werden in 25 ml DMAc, das 3% LiCl gelöst enthält, unter Rühren und Überleiten von N_2 mit o,o125 Mol (1,74 ml, 5 Äquivalente) Triäthylamin versetzt, wobei sich die Lösung durch die gebildete freie Imidazolbase schwach rosa verfärbt sowie etwas Triäthylammoniumchlorid ausfällt. Nach Abkühlen der Mischung auf -15 bis -2o° werden o,oo25 Mol (5o7,6 mg) Terephthaloylchlorid auf einmal zugegeben, wobei die Temperatur kurzfristig auf etwa -1o° steigt. Das Reaktionsgemisch wird hellgelb und bildet nach kurzer Zeit einen viskosen Brei. Unter langsamem Temperaturanstieg bis Raumtemperatur wird insgesamt 8 Std. gerührt (1 Std. bei -15°, 2 Std. bei 0° und 5 Std. bei 2o°). Nach Stehen über Nacht wird die Mischung in 3oo ml Methanol/Wasser (1:1) eingerührt. Das Polykondensat fällt als gelbes feinkörniges Produkt an. Es wird abgesaugt, mit Methanol und Wasser chloridfrei gewaschen und mit Äthanol sowie Aceton jeweils 8 Std. extrahiert.

Ausbeute: 955 mg (97% nach der Extraktion)

			C	H	N
$(C_{24}H_{18}N_4O_2)_n$	$(394,44)_n$	ber.	73,o8	4,6o	14,21
		gef.	68,12	4,51	13,34

Analog erfolgt die Darstellung der Polyamide 64 bis 67 durch Polykondensation des Diamins 5 (in Form seines Trihydrochlorids eingesetzt) mit den entsprechenden Dicarbonsäuredichloriden.

Zur Darstellung der Polyamide 68-72 bzw. 73-77 in analoger Weise werden die Diamine 18 bzw. 6 als freie Basen in Gegenwart von zwei Äquivalenten Triäthylamin mit den entsprechenden Dicarbonsäuredichloriden polykondensiert.

Ausbeuten: 95-1oo% nach Extraktion
Analysenwerte s. Kap. 4.1.1, Tabelle 3

2. Darstellung der Kondensate aus 2-Amino-4(5)-(amino--phenyl)-imidazolen und Dicarbonsäuredichloriden

Die Darstellung der Kondensationsprodukte 78-83 erfolgt wie unter 1. beschrieben in reinem DMAc. Die niedermolekularen Produkte werden nach Abziehen des DMAc und Waschen des Rückstandes mit Methanol/Wasser in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

Analysenwerte s. Kap. 4.1.2, Tabelle 4

3. Darstellung der Kondensate aus 2.4(5)-Bis-(amino-phenyl)-imidazolen und Pyromellitsäureanhydrid

a) Kondensat 87 aus 2.4-Bis-(p-amino-phenyl)-1.5-dimethyl--imidazol (18) und Pyromellitsäureanhydrid

Eine Lösung von o,oo25 Mol (696 mg) Diamin 18 in 3o ml DMAc wird unter Rühren und Überleiten von N_2 mit o,oo25 Mol (545,4 mg) Pyromellitsäureanhydrid versetzt. Durch Kühlen mit Wasser wird die Temperatur unter 4o° gehalten. Nach 3 Std. wird die Lösung in Wasser eingerührt. Das zunächst in DMF oder DMAc leicht lösliche rosafarbene Produkt wird etwa 3o Minuten auf 3oo° erhitzt. Es entsteht ein in DMF und DMAc auch bei Zusatz von LiCl ziemlich unlösliches bräunlich gefärbtes Produkt.
Ausbeute: etwa 9o% nach Extraktion mit Äthanol bzw. Aceton

b) Kondensat 88 aus 2.4(5)-Bis-(m-amino-phenyl)-imid-azol (6) und Pyromellitsäureanhydrid

o,oo25 Mol (62o,2 mg) Diamin 6 und o,oo25 Mol (545,4 mg) Pyromellitsäureanhydrid werden unter Rühren und Überleiten von N_2 in 4o ml Polyphosphorsäure (85%ig) 6 Std. auf 18o° erhitzt. Nach Abkühlen wird die Mischung in 3oo ml Wasser eingerührt. Das hellgelbe Produkt wird mit Wasser und Äthanol gewaschen und mit Äthanol bzw. Aceton extrahiert. Beim Erhitzen auf 3oo° tritt ebenfalls Dunkelfärbung ein.
Ausbeute: nahezu quantitativ
Die Darstellung von 86 erfolgt analog. Vor Zugabe des Pyro-

mellitsäureanhydrids wird hier das eingesetzte Trihydrochlorid von 5 bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung in der Polyphosphorsäure auf etwa 1oo° erhitzt.

Analysenwerte s. Kap. 4.4, Tabelle 12

6. Zusammenfassung

Bei der geplanten Synthese von thermostabilen linearen Polyamiden mit Imidazoleinheiten in der Hauptkette sollten als Diaminokomponenten Verbindungen eingesetzt werden, die den Imidazolring bereits enthielten.

Es wurden zunächst bekannte Bis-aminophenyl-imidazole auf ihre Reaktionsfähigkeit hin untersucht.

Weiterhin wurden einige neue Diaminoverbindungen mit Imidazoleinheiten im Molekül geplant und zum Teil dargestellt.

Zur Untersuchung der Reaktionsbeteiligung der Imidazol--NH-Gruppe bei Acylierungen von Aminophenyl-imidazolen wurden die abgesehen vom Dibenzoylderivat 11 noch nicht beschriebenen Acetyl- bzw. Benzoylderivate 1o-13 des 2.4(5)-Bis-(p-amino--phenyl)- 5(4)-methyl-imidazols (5) und des 2.4(5)-Bis-(m--amino-phenyl)-imidazols (6) hergestellt. Durch NMR- und Massenspektren wurden die Verbindungen 1o-13 eindeutig als Bis-(acylamino-phenyl)- imidazole mit freier Imidazol-NH-Gruppe identifiziert.

N-Methylierung des 2.4(5)-Diphenyl-5(4)-methyl-imidazols (19) mit überschüssigem CH_3J führte zu dem bisher unbekannten 2.5-Diphenyl-1.3.4-trimethyl-imidazoliumjodid (25). Bei Verwendung äquivalenter Mengen CH_3J entstand aus 19 als einziges der zwei möglichen Isomeren das 1.5-Dimethyl-2.4-diphenyl-imidazol (2o). Zur Strukturaufklärung dieser Verbindung wurde die NMR-Spektroskopie herangezogen. Mit Hilfe der chemischen Verschiebung der N- sowie der C-Methyl-Protonen

bei Komplexbildung mit Eu-Salzen konnte der Verbindung 2o eindeutig die Struktur des 1.5-Dimethyl-Isomeren zugeordnet werden.

Nitrierung des 1.5-Dimethyl-2.4-diphenyl-imidazols (2o) mit HNO_3 lieferte das 2.4-Bis-(p-nitro-phenyl)-1.5-dimethyl-imidazol (23), dessen Reduktion das 2.4-Bis-(p-amino-phenyl)-1.5-dimethyl-imidazol (18) ergab. Diazotieren und Verkochen der Diaminoverbindung 18 führten zum 2.4-Bis-(p--hydroxy-phenyl)-1.5-dimethyl-imidazol (26). Zur Darstellung des 2.4-Bis-(m-amino-phenyl)-1-methyl-imidazols (27) wurde das 2.4(5)-Bis-(m-nitro-phenyl)-imidazol (29) ebenfalls mit Methyljodid N-methyliert zum 2.4-Bis-(m-nitro-phenyl)-1-methyl-imidazol (3o) und die Dinitroverbindung zum Diamin 27 reduziert. Die Strukturen dieser neu dargestellten N-methylierten Imidazole wurden spektroskopisch und analytisch bewiesen. Zur weiteren Charakterisierung wurden Pikrate, Hydrochloride oder Acylderivate hergestellt.

Durch Kondensation von Cyanamid mit α-Aminoketonen wurden erstmals das 2-Amino-4(5)-(p-nitro-phenyl)-imidazol (34) sowie die entsprechende m-Nitrophenylverbindung 35 synthetisiert. Durch Reduktion wurden daraus jeweils die entsprechenden 2-Amino-4(5)-aminophenyl-imidazole 36 und 37 erhalten. Das 2-Amino-4(5)-(p-amino-phenyl)-imidazol (36) erwies sich als identisch mit der auf anderem Wege bereits hergestellten Verbindung.

Die bisher nicht bekannten N.N'-Bis-[4(5)-nitrophenyl-imidazolyl-(2)]-dicarbonsäurediamide 43-5o wurden durch

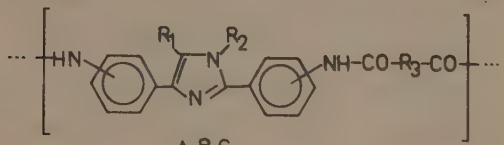
Kondensation der 2-Amino-4(5)-nitrophenyl-imidazole 34 und 35 mit Dicarbonsäuredichloriden hergestellt. Die Reduktion der Nitrogruppen der Diamide 43-5o zu den gewünschten symmetrischen Diaminoverbindungen mit präformierten Amidbindungen gelang nicht. Bei den üblichen Reduktionsverfahren bildeten sich Produkte, die durch Aufspaltung der Amidgruppen entstanden waren. Die Reduktion mit Phenylhydrazin, die üblicherweise unter Schonung der Amidbindungen verläuft, lieferte Bis--phenylhydrazide der entsprechenden Dicarbonsäurekomponenten, deren Auftreten eindeutig die Spaltung der CO-NH-Gruppierung in 2-Stellung des Imidazolkerns bewies. Unübliches Verhalten von 2-Amino-imidazolen bei manchen Reaktionen ist bekannt und wird auf eine guanidinartige Tautomerenform dieser Verbindungen zurückgeführt.

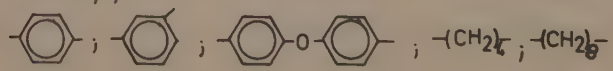
Versuche, die den Bis-imidazolyl-(2)-dicarbonsäurediamiden 43-5o analog gebauten Verbindungen mit 4(5)-Amino-imidazolen, die ausschließlich aromatischen Charakter tragen, herzustellen, scheiterten an der großen Unbeständigkeit dieser Imidazolklasse. Eine Verwendung solcher Systeme für die Synthese thermostabiler Polyamide erschien damit auch nicht ratsam.

Auf dem Weg zu höherkondensierten benzimidazolanalogen Diaminoverbindungen wurde das 1.5-Diamino-naphthalin in einem Schmelzverfahren mit $AlCl_3$ und Benzonitril in ausgezeichneter Ausbeute zu dem auf anderem Weg bereits hergestellten 1.5-Bis-(N-benzamidino)-naphthalin (57) umgesetzt. Das 1.5-Bis-[N-(p-nitro-benzamidino)]-naphthalin (58) wurde

in ähnlicher Reaktion aus 1.5-Diamino-naphthalin und p-Nitro--benzonitril in Gegenwart von $AlCl_3$ im geschlossenen Rohr erstmals synthetisiert. Mit Hydroxylamin entstand aus dem Bisamidin 57 das noch nicht bekannte 1.5-Bis-[N-(N'-hydroxy--benzamidino)]-naphthalin (59), bei dessen Ringschlußversuch mit Hilfe von Benzolsulfochlorid zum angestrebten 2.7-Diphenyl-naphthalino[1.2-d,5.6-d']diimidazol das Bisamidin zurückgebildet wurde. Ebensowenig gelang die Cyclisierung des Bisamidins 57 selbst bei der Umsetzung mit NaOCl über eine N-Chlorverbindung.

Zur Polykondensation wurden das 2.4(5)-Bis-(p-amino--phenyl)-5(4)-methyl-imidazol-trihydrochlorid (5), das 2.4(5)-Bis-(m-amino-phenyl)-imidazol (6) sowie das 2.4-Bis--(p-amino-phenyl)-1.5-dimethyl-imidazol (18) mit Terephthal-, Isophthal-, Adipin-, Sebacin- bzw. Diphenylätherdicarbon-säuredichlorid zu den linearen Polyamiden 63-67 umgesetzt.



R_3:  ; $-(CH_2)_4-$; $-(CH_2)_8-$

Polyamide A (63-67) : R_1= $-CH_3$; R_2= -H; p-substituiertes Diamin 5

Polyamide B (68-72) : R_1=R_2= $-CH_3$; p-substituiertes Diamin 18

Polyamide C (73-77) : R_1=R_2= -H ; m-substituiertes Diamin 6

Die Polykondensationen wurden in LiCl-haltigem Dimethylacetamid bei etwa -15° unter Zusatz von äquivalenten Mengen Triäthylamin als Säurefänger vorgenommen.

Die Polyamide wurden als gelblichbraun gefärbte bis weiße Produkte erhalten, die nur in Schwefelsäure, in organischen polaren Lösungsmitteln hingegen meist nur unter Zusatz von anorganischen Salzen hinreichend löslich waren.

Alle Polykondensate bildeten aus ihren Reaktionslösungen Filme, die bei etwa 3oo° brüchig wurden und sich beim Erhitzen in diesem Temperaturbereich teilweise langsam verfärbten.

Aus den Reaktionslösungen wurden die Polyamide, die Terephthaloyl- oder Isophthaloylgruppierungen enthielten, als ziemlich spröde Pulver isoliert. Die mit Adipin- oder Sebacinsäure erhaltenen Produkte bildeten Blättchen oder faserige Partikel, und die mit Diphenylätherdicarbonsäure kondensierten Polyamide fielen als zähe Fadenknäuel an, die auch beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen bemerkenswerte Zähigkeit beibehielten und nicht spröde wurden.

Es wurden STAUDINGER-Indices der Polyamidlösungen ermittelt. Molekulargewichte konnten auf Grund der ungenügenden Löslichkeit der Produkte in DMF nicht bestimmt werden. Lediglich durch Vergleich der inhärenten Viskositäten mit bekannten ähnlich gebauten heterocyclischen Polyamiden konnte auf ein höhermolekulares Polykondensationsprodukt geschlossen werden.

Die Thermostabilitäten der Polyamide 63-77 in Stick-

stoff und in Luft wurden im Thermoanalyzer an Hand des TGA--Diagramms zwischen 2o und 8oo° untersucht. Gleichzeitig wurde die jeweilige "Polymer Melt Transition Temperature" der Polyamide aus der DTG-Kurve bestimmt.

Die Polyamide, die Terephthalsäure als Komponente enthalten, zeigten die höchste Temperaturbeständigkeit (bis etwa 52o° in N_2 bzw. 45o° in Luft), es folgen die Produkte mit Diphenylätherdicarbonsäure (bis etwa 51o° in N_2 bzw. 41o° in Luft). Die Kondensate mit Isophthaloyleinheiten besaßen die niedrigsten Zersetzungstemperaturen bei den rein aromatisch--heterocyclischen Polyamiden (bis etwa 49o° in N_2 bzw. 41o° in Luft). Die Thermostabilitäten der Polykondensate, die außerdem aliphatische Kettenglieder enthielten, lagen erwartungsgemäß niedriger als die der ausschließlich aus Ringgliedern aufgebauten Polyamide, wobei die Produkte mit Sebacoylgruppen sich bei höheren Temperaturen zersetzten als die mit Adipoylgruppen (etwa 44o bzw. 41o° in N_2 und 38o bzw. 37o° in Luft).

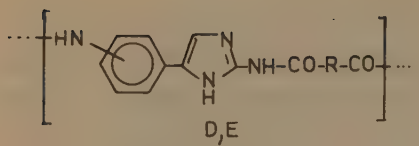
Der Vergleich zwischen den Polyamiden des Typs A bzw. C und des Typs B, die einmal das 2.4(5)-Diphenyl-imidazol-system mit freier NH-Gruppe am Imidazol, zum andern das N-methylierte 2.4-Diphenyl-imidazol-system in der Kette enthalten, ergab, daß die erwartete zusätzliche Assoziatbildung der unsubstituierten Imidazoliminogruppe bei den Polymeren des Typs A bzw. C offenbar nur in geringem Maß eingetreten ist. Beide Gruppen der Polyamide zeigten bei gleicher Carbonsäurekomponente nur geringfügige Unterschiede ihrer thermischen Bestän-

digkeit (etwa 2o-4o° höhere Zersetzungstemperaturen der Polyamide A gegenüber den vergleichbaren Polyamiden B). Auf Grund dieser Ergebnisse kann ein wirksamer Einfluß der NH•••N--Wasserstoffbrücken des 2.4(5)-diphenylsubstituierten Imidazols auf erhöhte Stabilisierung der Polyamidketten wohl ausgeschlossen werden.Dieses nicht unbedingt erwartete Verhalten kann mit eventueller sterischer Hinderung durch die großräumigen Substituenten am Imidazol begründet werden.

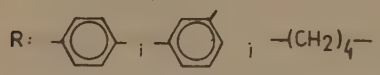
Die hergestellten Polyamide erwiesen sich insgesamt gesehen als Produkte, die in ihren Thermostabilitäten mit ähnlich gebauten heterocyclischen Polyamiden vergleichbar sind. Die besten Eigenschaften in Bezug auf Löslichkeit, Faserbildungsvermögen und gleichzeitig vorhandene gute Thermostabilität zeigten die Polyamide 65, 7o und 75, die Diphenyläthereinheiten in der Amidkette enthalten.

Die Eigenschaften der Polyamide wurden ausschließlich an den ausgefällten unbearbeiteten Produkten untersucht. Eine Verbesserung dieser Eigenschaften nach Bearbeitungsprozessen wie z.B. Verstrecken von Fäden und Filmen ist zu erwarten.

Die Kondensationsprodukte 78-83 der 2-Amino-4(5)-aminophenyl-imidazole 36 und 37 mit Dicarbonsäuredichloriden vom Typ D und E erwiesen sich als oligomere Verbindungen mit sehr niedrigem Polymerisationsgrad. Sie sind nur aus 2-3 Monomereinheiten aufgebaut, wie durch dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung sowie die Analysen der



D,E



Kondensate D (78-8o) : p-phenylsubstituiertes Diamin 36
Kondensate E (81-83) : m-phenylsubstituiertes Diamin 37

Kondensate bestätigt wurde. Die ermittelten Viskositätszahlen lagen um etwa eine Größenordnung unter denen der Polyamide

Copolykondensationsversuche, in denen ein Gemisch der Bis-aminophenyl-imidazole 6 bzw. 18 und Hexamethylendiamin mit Adipoylchlorid umgesetzt wurden, lieferten unbefriedigende Ergebnisse, da auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten beider Aminokomponenten kein gleichmäßiger Einbau in die Amidkette gewährleistet war bzw. die ungelöste Diaminoverbindung jeweils überhaupt nicht an der Kondensationsreaktion teilnahm.

Die Umsetzung der Diamine 5, 6 und 18 mit Pyromellitsäureanhydrid führte zu Produkten mit Thermostabilitäten bis zu Temperaturen von etwa 5oo°. Die IR-Spektren der Kondensate sowie ihre Unlöslichkeit in polaren organischen Lösungsmitteln deuteten auf die erwartete Polyimidstruktur, ein eindeutiger Nachweis durch Analysen konnte jedoch nicht erbracht werden.

7. Literaturverzeichnis

1) B.Vollmert, Kunststoffe 56 (1966) 68o

2) F.T.Wallenberger, Angew. Chem. 76 (1964) 484

3) W.de Winter, ACS Polymer Preprints 9 (1968) 1232

4) W.de Winter, Revs. Macr. Chem. 1 (1966) 329

5) M.M.Koton, J.Polymer Sci. 52 (1961) 97

6) L.E.Amborski, ACS Polymer Preprints 4 (1963) 175

7) R.L.Van Deusen, O.K.Goins u. A.J.Sicree, ACS Polymer Preprints 7 (1966) 528

8) Y.Imai, J.Polymer Sci. B 8 (197o) 555

9) G.M.Bower u. L.W.Frost, J.Polymer Sci. A 1 (1963) 3135

1o) F.Dawans u. C.S.Marvel, J.Polymer Sci. A 3 (1965) 3549

11) J.G.Colson, R.H.Michel u. R.M.Paufler, J.Polymer Sci. A-1, 4 (1966) 59

12) V.L.Bell, R.A.Jewell u. G.F.Pezdirtz, J.Polymer Sci. A-1, 5 (1967) 3o43

13) J.K.Stille, E.L.Mainen, M.E.Freeburger u. F.W.Harris, J.Polymer Sci. B 4 (1966) 39 u. 665

14) J.K.Stille, E.L.Mainen, M.E.Freeburger u. F.W.Harris, ACS Polymer Preprints 8 (1967) 244

15) M.M.Tessler, J.Polymer Sci. A-1, 4 (1966) 2521

16) M.M.Tessler, ACS Polymer Preprints 8 (1967) 152

17) J.Preston u. W.B.Black, J.Polymer Sci. A-1, 5 (1967) 2429

18) A.A.Strepichejew u. W.A.Derewizkaja, Grundlagen der Chemie hochmolekularer Verbindungen, Akademische Ver-

lagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., Leipzig 1965, S. 36

19) J.Preston, J.Polymer Sci. A-1, 4 (1966) 529

2o) F.T.Wallenberger, ACS Polymer Preprints 5 (1964) 178

21) R.A.Dine-Hart, B.J.C.Moore u. W.W.Wright, J.Polymer Sci. B. 2 (1964) 369

22) A.H.Frazer, Polymer Reviews, Volume 17, High Temperature Resistant Polymers, Interscience Publishers, John Wiley and Sons New York 1968, S. 94

23) F.Dobison u. J.Preston, J.Polymer Sci. A-1, 4 (1966) 2o93

24) J.Preston, W.Smith u. C.J.Stehmann, J.Polymer Sci. C 19 (1967) 7

25) N.Yoda, J.Polymer Sci. A 1 (1963) 1323

26) A.H.Frazer, W.Sweeny u. F.T.Wallenberger, J.Polymer Sci. A 2 (1964) 1157

27) M.R.Lilyqist u. J.R.Holsten, ACS Polymer Preprints 4 (1963) 6

28) J.Preston, W.B.Black u. W.de Winter, ACS Polymer Preprints 9 (1968) 1165

29) J.Preston u. W.B.Black, J.Polymer Sci. C 19 (1967) 17

3o) J.Preston u. W.B.Black, ACS Polymer Preprints 6 (1965) 757

31) H.Vogel u. C.S.Marvel, J.Polymer Sci. 5o (1961) 511

32) A.H.Frazer u. F.T.Wallenberger, J.Polymer Sci. A 2 (1964) 1171

33) J.Preston u. W.B.Black, J.Polymer Sci. B 3 (1965) 845

34) J.Preston u. W.B.Black, J.Polymer Sci. B 4 (1966) 267

35) H.E.Künzel, G.D.Wolf, F.Bentz, G.Blankenstein u. G.E. Nischk, Makromolekulare Chem. 13o (1969) 1o3

36) L.Mortillaro, Mater.Plast.Elastomeri 1968, 389, C.A. 7o (1969) 2o356 u

37) J.E.Mulvaney u. C.S.Marvel, J.org.Chemistry 26 (1961) 95

38) W.C.Sheehan, T.B.Cole u. L.P.Picklesheimer, J.Polymer Sci. A 3 (1965) 1443

39) Y.Iwakura, K.Uno, Y.Imai u. M.Fukui, Makromolekulare Chem. 77 (1964) 41

4o) J.Preston, Fr. 1,566,254 (1969), C.A. 71 (1969) 125250 d

41) M.R.Grimmett, Advances in Heterocyclic Chemistry, Academic Press, New York and London 197o, Volume 12, S. 139

42) K.Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Derivatives, Interscience Publishers, New York 1953, Part 1, S. 6

43) B.Krieg, L.Brandt, B.Carl u. G.Manecke, Chem.Ber. 1oo (1967) 4o42

44) R.G.Fargher u. F.L.Pyman, J.chem.Soc.[London] 115, (1919) 217

45) K.Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Derivatives, Interscience Publishers, New York 1953, Part 1, S. 48

46) H.A.Staab, Chem.Ber. 89 (1956) 1927

47) Th.Wieland u. G.Schneider, Liebigs Ann.Chem. 58o (1953) 159

48) D.H.Williams u. J.Fleming, Spektroskopische Methoden

in der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968

49) D.M.White u. J.Sonnenberg, J.org.Chemistry 29 (1964) 1926

5o) K.Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Derivatives, Interscience Publishers, New York 1953, Part 1, S. 27

51) W.G.Forsyth u. F.L.Pyman, J.chem.Soc.[London] 127 (1925) 573

52) N.E.Allsebrook, J.M.Gullaud u. L.F.Story, J.chem.Soc. [London] 1942, 232

53) Nachr.Chem.Techn. 18 (197o) 459

54) C.C.Hinckley, J.Amer.chem.Soc. 91 (1969) 516o

55) J.K.M.Sanders u. D.H.Williams, J.Amer.chem.Soc. 93 (1971) 641

56) R.E.Rondeau u. R.E.Sievers, J.Amer.chem.Soc. 93 (1971) 1525

57) D.Rewicki u. K.Roth, Tetrahedron Letters, im Druck

58) G.C.Lancini u. E.Laszari, J.Heterocyclic Chem. 3 (1966) 152

59) R.C.Elderfield, Heterocyclic Compounds, Volume 5, Interscience Publishers, J.Wiley and Sons New York 1957, S. 223

6o) K.Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Derivatives, Interscience Publishers, New York 1953, Part 1, S. 141

61) M.D.Coburn u. P.H.Neumann, J.Heterocyclic Chem. 7 (1970) 1391

62) M.R.Grimmett, Advances in Heterocyclic Chemistry, Academic Press, New York and London 1970, Volume 12, S.181

63) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957, Bd. IX/1 Stickstoffverbindungen II, S. 360

64) H.Bredereck u. H.v.Schuh, Chem.Ber. 81 (1948) 215

65) K.Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Derivatives, Interscience Publishers, New York 1953, Part 1, S. 143

66) H.Bader, J.D.Downer u. P.Driver, J.chem.Soc.[London] 1950, 2775

67) M.W.Partridge u. H.A.Turner, J.chem.Soc.[London] 1958, 2086

68) J.A.Gautier, M.Miocque, C.Faurau u. A.Y.Lecloarec, Bull.Soc.Chim.Fr. 1970, 200

69) V.J.Grenda, R.E.Jones, G.Gal u. M.Sletzinger, J.org. Chemistry 30 (1965) 259

70) Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957, Bd. IX/1 Stickstoffverbindungen II, S. 134

71) B.Vollmert, Grundriß der makromolekularen Chemie, Springer Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 1962, S.139

72) A.A.Strepichejew u. W.A.Derewizkaja, Grundlagen der Chemie hochmolekularer Verbindungen, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., Leipzig 1965, S. 118

73) W.S.Sorensen u. T.W.Campbell, Präparative Methoden der Polymeren-Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstraße 1962, S. 41

74) B.Vollmert, Grundriß der makromolekularen Chemie, Springer Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 1962, S.249

75) W.S.Sorensen u. T.W.Campbell, Präparative Methoden der Polymeren-Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstraße 1962, S. 37

76) R.G.Beaman u. F.B.Cramer, J.Polymer Sci. 21 (1956) 223

77) G.F.D'Alelio u. H.E.Kiefer, J.Makromol.Sci. 1968, 1275

78) Handbuch der BASF-Kunststoffe, BASF-AG, Ludwigshafen/ Rhein, 6.Auflage 1963

79) H.Hopf u. A.Krieger, Makromolekulare Chem. 47 (1961) 93

8o) L.Stoicescu-Crivat u. M.Bruma, Rev.Roum.Chim. 1968 , 1o69, C.A. 7o (1969) 47958 d

Lebenslauf

Am 29. März 1941 wurde ich, Brigitte Carl, in Berlin als Tochter des Diplom-Physikers Dr.Ing Helmut Carl und seiner Ehefrau Charlotte geb. Vogel geboren.

1943 wurden wir nach Schlesien evakuiert, gelangten 1945 nach Landshut in Bayern und siedelten 1947 nach Pforzheim über. Die Grundschule besuchte ich zuerst in Landshut und später in Pforzheim. 1951 trat ich in das Pforzheimer Hildagymnasium ein und wechselte 1953 auf das altsprachliche Reuchlin-Gymnasium in Pforzheim, wo ich im Frühjahr 1960 das Abitur bestand.

Im Sommersemester 1960 begann ich das Chemiestudium an der Freien Universität Berlin. Im Wintersemester 1962/63 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Wintersemester 1965/66 die Diplom-Hauptprüfung ab. Danach begann ich im Februar 1966 am Insitut für Organische Chemie der FU Berlin unter Leitung von Herrn Prof.Dr. G.Manecke die Diplomarbeit " Darstellung von p.p'-disubstituierten 2.4(5)-Diphenyl-5(4)-methyl-imidazolen ", die ich im Frühjahr 1967 beendete. Im Mai 1967 begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Dissertation.

Druck:
Der Präsident der Freien Universität Berlin
- Universitätsdruckerei -
1 Berlin 41, Kelchstraße 31